

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-270798

(43)Date of publication of application : 28.09.1992

(51)Int.Cl.

C11D 7/54
B01J 31/28
B01J 31/32
C07B 61/00
C07D255/02
C07F 13/00
C11D 3/395
D06L 3/02
// C07D341/00

(21)Application number : 03-218129

(71)Applicant : UNILEVER NV

(22)Date of filing : 21.05.1991

(72)Inventor : FAVRE THOMAS L F

HAGE RONALD

VAN DER HELM-RADEMAKER KARIN

KOEK JEAN H

MARTENS RUDOLF J

SWARTHOFF TON

VAN VLIET MARTEN R P

(30)Priority

Priority number : 90 9011338
90 9027415

Priority date : 21.05.1990
18.12.1990

Priority country : GB

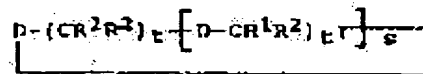
GB

(54) BLEACH ACTIVATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To activate bleaching of stains with an oxidizing agent, such as a peroxy (acid) compd., at a low temp. by using a catalyst comprising a specified organometal complex.

CONSTITUTION: This bleaching/oxidation catalyst comprises a metal complex represented by the formula; $(Ln, MnmXp)zYq$ [wherein Mn represents Mn or Fe which may be in the II-, III-, IV-, or V-oxidation state or a combination of II-, III-, IV-, and V-oxidation states; n and m are an integer of 1 to 4; X represents a co-ordination or bridging species; P is an integer of 0 to 12; Y represents a counter ion; q represents a charge of Z/Y; and L represents a ligand which is a large ring org. molecule represented by the formula (wherein R1 and R2 represent O, H, an optionally substd. alkyl or aryl; t and t' represent 2 or 3; D represents N, NR, PR, O, or S; R represents H, an optionally substd alkyl or aryl; and S is an integer of 2 to 5)]. Examples of ligands L represented by the above formula include 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-507689

(43) 公表日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 1 1 D 3/395
3/26
17/08C 1 1 D 3/395
3/26
17/08

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願平9-503061
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 5月17日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 12月16日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 0 7 1 1 8
 ✓ (87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 0 3 1 1
 (87) 国際公開日 平成9年(1997) 1月3日
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 4 9 1 , 2 3 8
 (32) 優先日 1995年6月16日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 5 0 8 , 1 9 7
 (32) 優先日 1995年7月27日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、プラザ (番地なし)
 (72) 発明者 シェイパー、ウィリアム マイケル
 アメリカ合衆国インディアナ州、ローレンスバーグ、ピクニック、ウッズ、ドライブ、2393
 (72) 発明者 パーキンス、クリストファー マーク
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ファーンバンク、アベニュー、7230
 (74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

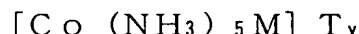
(54) 【発明の名称】 コバルト触媒を含んでなる漂白組成物

(57) 【要約】

特定のカルボキシレート含有コバルト触媒を含んでなる漂白組成物が提供される。さらに詳しくは、本発明は、式 $[Co(NH_3)_5M]T$ 、(式中コバルトは+3の酸化状態であり、Mは式 $RC(O)O-$ を有する置換および非置換 C_1-C_{10} カルボキシレート含有配位子である) のコバルト触媒を選択することによって、増強したクリーニング/漂白効果 (特に茶の汚れの除去) を提供する自動皿洗用洗剤および洗濯組成物に関する。

【特許請求の範囲】

1. (a) 触媒的に有効量の下式：



(式中、コバルトは+3の酸化状態であり、Mは式 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$ を有するカルボキシレート含有配位子であり、そしてTは数yで存在する1以上の対イオンであり、ここでyは電荷が釣り合った塩を形成するための整数である)のコバルト触媒；

- (b) 有効量の過酸化水素源；および

- (c) 補助物質；

を含んでなる、漂白組成物。

2. 前記組成物が、通常の使用条件下に2インチより小さい泡を生成するように選択された自動皿洗浄補助物質を含んでなる、自動皿洗浄洗剤組成物の形態である、請求項1に記載の漂白組成物。

3. 前記自動皿洗浄補助物質の一部分またはすべてとして、1以上の低起泡性非イオン界面活性剤を含んでなる、請求項1または2に記載の自動皿洗浄洗剤組成物。

4. ビルダー、アニオン界面活性剤およびそれらの混合物から選択される前記洗濯洗剤補助物質を含んでなる、洗濯洗剤組成物の形態である、請求項1～3のいずれか1項に記載の漂白組成物。

5. 前記補助物質の一部分またはすべてとして、ゼオライト、層状ケイ酸塩およびそれらの混合物から選択される1以上のビルダー、ならびに線状アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエトキシ硫酸塩、およびそれらの混合物から選択される1以上のアニオン界面活性剤を含んでなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の液状洗剤組成物。

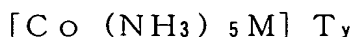
6. 1以上の漂白活性化剤を含んでなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の漂白組成物。

7. 前記漂白活性化剤が、TAED、NOBS、(6-オクタアミド-カプロイル)オキシベンゼンスルホネート、(6-ノナアミドカプロイル)オキシベ

ンゼンスルホネート、(6-デカアミド-カプロイル) オキシベンゼンスルホネート、およびそれらの混合物から選択される、請求項1～6のいずれか1項に記載の漂白組成物。

8. 茶またはコーヒーで汚れた硬質表面を過酸化水素源と、

下式：



(式中、コバルトは+3の酸化状態であり、Mは式 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$ を有するカルボキシレート含有配位子であり、そしてTは数yで存在する1以上の対イオンであり、ここでyは電荷が釣り合った塩を形成するための整数である)のコバルト漂白触媒とを含んでなる、水性アルカリ性浴で処理することからなる、硬質表面から茶および/またはコーヒーの汚れを除去する方法。

9. Rが、水素および C_1-C_{30} 非置換および置換アルキル、 C_6-C_{30} 非置換および置換アリール、 C_3-C_{30} 非置換および置換ヘテロアリールから成る群より選択され、ここで置換基は $-\text{NR}'_3$ 、 $-\text{NR}'_4^+$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}'_2$ から成る群より選択され、ここでR'は水素および C_1-C_6 部分から成る群より選択される、請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物および方法。

10. Rが、 C_1-C_{18} 非置換および置換アルキルから成る群より選択される、請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物および方法。

11. Rが、水素、メチル、エチル、プロピル、直鎖状または分枝鎖状の C_4-C_{12} アルキル、およびベンジルから成る群より選択される、請求項1～10

のいずれか1項に記載の組成物および方法。

12. M配位子が、ギ酸、安息香酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、および好ましくは酢酸から成る群より選択されるカルボン酸部分である、請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物および方法。

13. Rが、部分 $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ および $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_4^+$ から選択され、ここでnは1～16の整数である、請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物および方法。

【発明の詳細な説明】

コバルト触媒を含んでなる漂白組成物

技術分野

本発明は、漂白組成物、特に漂白剤を含んでなる自動皿洗浄洗剤および洗濯洗剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、選択したコバルト／アンモニア触媒を含んでなる自動皿洗浄洗剤（液体、ペースト、および固体、例えば、タブレットおよび特に粒体）および洗濯洗剤に関する。

背景技術

自動皿洗浄、特に家庭用機器による自動皿洗浄は、布帛（布地）の洗濯と非常に異なる技術である。家庭の布帛の洗濯は、タンブリング作用を有する目的で製造された機械において通常実施される。これらはスプレー作用の家庭用自動皿洗浄機器と非常に異なる。後者におけるスプレー作用は泡を生じやすい傾向がある。泡は家庭用皿洗浄機の低い敷居を容易にオーバーフローし、スプレー作用を低下させることがあり、クリーニング作用を減少させる。したがって、明確な家庭用機械の皿洗浄の分野においては、普通の泡生成洗濯洗剤の界面活性剤の使用が通常制限される。これらの面は、家庭用皿洗浄分野における独特な配合物に対する拘束のほんの簡単な例示にすぎない。

漂白化学物質を使用する自動皿洗浄は、布帛の漂白とは異なるものである。自動皿洗浄において、漂白化学物質の使用は皿からの汚れの除去の促進を包含するが、汚れの漂白も起こることがある。さらに、漂白化学物質による汚れの再付着防止およびスポッティング防止作用は望ましいであろう。特定の漂白化学物質（例えば、過酸化水素源の単独またはそれとテトラアセチルエチレンジアミン、T A E Dとの組み合わせ）は、特定の環境において、食卓用食器のクリーニング

に助けとなるが、この技術は皿洗浄において満足すべき結果からかなり離れる（例えば、特に硬水中において、強靱な茶の汚れを除去する能力の制限を与え、そしてかなり多量の漂白剤を必要とする）。洗濯での使用に開発された他の漂白活性化剤は、自動皿洗浄製品の中に入れたとき、特にそれらが全体的に低い溶解度を有するとき、マイナスの作用、例えば、見えない析出物の形成、を与えること

がある。他の漂白系は、皿洗いで独特の器具（銀食器、アルミニウム調理容器または特定のプラスチック）に損傷を与える。

ガラス消費財、食卓用食器および平皿類、特に装飾用製品は、家庭用自動皿洗浄機器中で洗浄するとき、しばしば損傷を受けやすく、そして取り替えるのが高価であることがある。典型的には、消費者は別のより小さい食器類を有することを嫌い、すべての食器および台所用具を単一の、自動洗濯作業に組み合わせることができる便利さおよび簡単さを好むであろう。

前述の技術的拘束ならびに消費者のニーズおよび需要のために、自動皿洗浄洗剤（ADD）組成物が継続して変化および改良されている。そのうえ環境的因子、例えば、リン酸塩の制限、少ない製品でいっそうすぐれたクリーニング結果を提供することへの要望、少ない熱エネルギーを提供すること、および洗濯プロセスを推進するための水が少ないことのすべては、改良されたADD組成物の要求を推進した。

ADD組成物において認識された要求は、熱い飲料の汚れ（例えば、茶、コーヒー、ココア、およびその他）の消費財からの除去を改良する1以上の成分を存在させることである。強いアルカリ、例えば、水酸化ナトリウム、漂白剤、例えば、次亜塩素酸塩、ビルダー、例えば、リン酸塩およびその他は様々な程度で促進することができるが、ガラス食器、食卓用食器または銀製品をさらに損傷するか、またはそれらの上にフィルムを残すことがある。したがって、よりゆるやかなADD組成物が開発されてきている。これらは、言及されているように、過酸

化水素源を、必要に応じて漂白活性化剤、例えば、TAEDとともに、使用するものである。さらに、酵素、例えば、市販デンプン分解酵素（例えば、TERM AMYL^R、Novo Nordisk S/Aから入手可能である）を添加することができる。アルファアミラーゼ成分は、ADDの澱粉の汚れ除去性質において多少の利益を提供する。ADDを含有するアミラーゼは、典型的には、使用に際して多少いっそう適度な洗濯pHを供給し、澱粉の汚れを除去できると同時に、製品の1g基準当たり大きい重量当量の水酸化ナトリウムの供給を回避することができる。したがって、特にアミラーゼのような酵素とともに、ADD配

合物中で適合性であるように特別に設計された、改良された漂白活性化剤を保証することは高度に望ましい。同様に、漂白活性化剤の存在においてよりすぐれたアミラーゼの作用を保証する要求が存在する。

ある種のマンガン触媒を含有する機械皿洗浄組成物は、米国特許第5, 246, 612号明細書(Van Dijk et al., 1993年9月21日発行)に記載されている。これらの組成物は、その中に与えられている構造により規定して、アミラーゼと、マンガン触媒(+3または+4の酸化状態)とを含んだる、塩素漂白剤不含の機械皿洗浄組成物であると記載されている。その中において好ましいマンガン触媒は、 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1, 4, 7\text{-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン})_2(PF_6)_2$ であると記載されている、2核のマンガン、巨大環の配位子を含有する分子である。これらのいっそう複雑な配位子を含有する、このような触媒物質は、典型的には、製造にいくつかの工程を必要とし、これにより触媒のコストを上昇させ、使用のためにそれらの入手を困難とする。したがって、自動皿洗浄組成物および方法において有効である、簡単な、広く入手可能な触媒が要求され続けている。

現在、コバルト触媒の洗濯の応用に関しては、米国特許第4, 810, 410号明細書(Diakun et al., 1989年3月7日発行)において教

示されているように、汚れた布帛を洗濯するための漂白剤を含有する洗濯組成物において使用するために、簡単なコバルト触媒が記載されている。例えば、その中の表8において、コバルト触媒 $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ を含有するおよび含有しない洗濯組成物で洗濯された布帛上の1系列の汚れについての汚れ除去の結果が記載されている。その中に報告されている布帛からの茶の汚れ除去は、測定した他の汚れと比較すると、最もよくても、限界を有するるように思われる。第16欄における表11には、また、シュウ酸塩錯体 $[Co(NH_3)_5C_2O_4]ClO_4$ および炭酸塩錯体 $[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$ についての結果が記載されている。再び、汚れ除去についての有益性が限界であるように思われる。

洗濯の用途に、例えば、茶の汚れを除去するために、このようなコバルト触媒が比較的劣っていることは、後に出願された欧州特許出願公開第408, 131

号明細書 (Unilever NV、1991年1月16日発行) 中の教示により強化される。その中の実施例 IV には、その出願の発明として見られているコバルト触媒錯体と、「その技術の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 」(前述の Diakun et al. の特許に対応する、早期公開ヨーロッパ特許出願明細書参照) とが比較されており、茶の汚れの除去についての値が下記の通りであると報告されている: $\text{Co}-\text{Co}$ (26.3); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (20.6)、これは実施例 I I において報告されている簡単な $\text{Mn}+2$ 触媒について観測された値 (21.4 の茶の汚れ除去値を有する) より低い。

綿布帛から茶の汚れを除去する洗濯での使用について、マンガン触媒/コバルト触媒の同様な結果は米国特許第 5,244,594 号明細書 (Favre et al.、1993年9月14日発行) において報告されている。その中の実施例 I において、EP 408,131 号に記載の $\text{Co}-\text{Co}$ 触媒がマンガン触媒に劣ることを示すデータが記載されている。さらに、実施例 IV において、また、EP 408,131 号の $\text{Co}-\text{Co}$ 触媒および Diakun 特許の $[\text{Co}(\text{N}$

3) $5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 触媒の 20℃ における汚れ除去がマンガン触媒によりも低いことが報告されている。

しかしながら、本発明において有用なカルボキシレート配位子含有コバルト触媒は、鎖長および/またはカルボキシレート配位子上の官能性を変化させることによって、これらの触媒の物理的性質を調節する能力を与えることにより、消費者の漂白製品のために特に有効となる。したがって、製品の形態および意図する用途に依存して、本発明の組成物について、いっそう親水性または疎水性の触媒を利用することが可能である。

本発明の目的は、コバルト触媒含有漂白成分の改良された選択を含む、漂白組成物、特にコンパクトな粒状、リン酸塩不含および塩素漂白剤不含の洗濯および自動皿洗浄組成物を提供することである。他の目的は、アミラーゼ酵素を含むか、または含まない、特にアミラーゼ酵素を含む、完全に配合された ADD 組成物を提供することであり、ここで特定のコバルト触媒を含有する漂白系を追加の選

択された成分、例えば、慣用のアミラーゼまたは漂白安定性アミラーゼと組み合わせ、よりすぐれた茶に対するクリーニング結果を与えると同時に、消費者の食器および平皿類にきわめてすぐれたケアを与えることである。他の目的は、有効であるばかりでなく、かつまた色および布帛に対して安全である漂白組成物を提供することである。これらおよび他の目的は、以後における詳細な説明から明らかとなるであろう。

前述の米国特許第4, 810, 410号(Diakun et al.、1989年3月7日発行)、米国特許第5, 246, 612号(Van Dijk et al.、1993年9月21日発行)、米国特許第5, 244, 594号(Favre et al.、1993年9月14日発行)、および欧州特許出願公開第408, 131号(Unilever NV、1991年1月16日発行)に加えて、また、下記を参照のこと。米国特許第5, 114, 611号(V

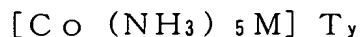
an Kralngen et al.、1992年5月19日発行)(遷移金属、例えば、コバルトと、非巨大環配位子との遷移金属錯体)、米国特許第4, 430, 243号(Bragg、1984年2月7日発行)(触媒の重金属カチオン、例えば、コバルトを含んでなる洗濯漂白組成物)、ドイツ国特許明細書第2, 054, 019号(Unilever N. V.、1971年10月7日発行)(コバルトのキレート触媒)、および欧州特許出願公開第549, 271号(Unilever PLC、1993年6月30日発行)(クリーニング組成物中の巨大環有機配位子)。

発明の開示

今回、 NH_3 配位コバルト含有触媒の特定のグループは、漂白組成物において予想外にすぐれた適合性および安定性を提供することが見出された。これらの性質は、改良された自動皿洗浄洗剤(「ADD」)クリーニング性能および洗濯の用途、ならびに硬質表面のクリーナーに対して、これらの触媒を特に有用とする。茶の汚れの除去についてこのような性能を例示するが、これに限定されるものではない。

広い意味において、本発明は、

(a) 触媒的に有効量の式：



(式中コバルトは+3の酸化状態であり、Mは式 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$ を有するカルボキシレート含有配位子であり、そしてTは数yで存在する1またはそれ以上の対イオンであり、ここでyは電荷が釣り合った塩を形成するための整数であり(好ましくはyは1~3であり、最も好ましくはTが-1の帯電したアニオンであるとき2である)、好ましいTは塩化物、ヨウ化物、 I_3^- 、ギ酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、臭化物、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ 、リン酸塩、亜リン酸塩、ケイ酸塩、トシレート、メタンスルホン

酸塩、およびそれらの組み合わせから成る群より選択され(必要に応じて、T中に2以上のアニオン基、例えば、 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、およびその他が存在する場合、Tはプロトン化されることができる)のコバルト触媒；

(b) 有効量の過酸化水素源；および

(c) 補助物質、好ましくは自動皿洗浄洗剤または洗濯補助物質；

を含んでなる漂白組成物を包含する。

本発明における好ましい洗剤組成物はアミラーゼ酵素をさらに含んでなる。慣用のアミラーゼ、例えば、TERMAMYLR[®]を使用してきわめてすぐれた結果を得ることができるが、好ましいADD組成物は酸化的安定性が増強されたアミラーゼを使用することができる。このようなアミラーゼはノボ(NOVO)から入手可能である。その中において、バシラス・リヘニフォルミス(B. Licheniformis)の位置197に位置するメチオニン残基のスレオニンまたは同様な親アミラーゼの相同位置の変異型を使用する置換から酸化的安定性は増強される。

本発明のADDは多数の利点を有する。例えば、これらは経済的であり、コンパクトなことであり、それらの潜在的漂白作用に基づいて期待されるよりも少ない損傷を消費者の食器に与え、ADDは塩素化合物に頼らず、そしてそれらは過度に高いレベルの苛性成分の望ましくない使用を回避するように配合すること

ができる。ある好ましい態様において、それらはホウ素および／またはリン酸塩を実質的に含まない。

ADD組成物の態様において、追加の漂白改良物質を存在させることができる。好ましくは、これらは漂白活性化物質、例えば、テトラアセチルエチレンジアミン（「TAED」）から選択される。

本発明は、他の酵素（特にプロテアーゼおよび／またはアミラーゼ）を包含する追加の成分が配合されている、好ましくはリン酸塩不含および塩素漂白剤不含

の、粒状の完全に配合されたADDを包含する。

本発明において好ましい洗濯組成物は、プロテアーゼおよび／またはリパーゼおよび／またはアミラーゼおよび／またはセルラーゼをさらに含んでなる。

本発明は、さらにクリーニング方法、例えば、汚れた食器を家庭用自動皿洗淨機中で前記式を有するコバルト含有触媒と、過酸化水素源とを含んでなる水性アルカリ性浴で洗淨することからなる食器を洗淨する方法を包含する。本発明は、また、布帛をクリーニングまたは漂白する方法を包含し、前記方法はクリーニングまたは漂白を必要とする布帛を、前記式を有するコバルト含有触媒と、過酸化水素源とを含んでなる水溶液で、必要に応じて漂白活性化剤の存在において、処理することからなる。

本発明は、また、本明細書において記載するコバルト含有触媒を含んでなる自動皿洗淨すすぎ助剤組成物、およびこれらのコバルト含有触媒を使用するすすぎサイクルの間に、家庭用自動皿洗淨アプライアンスにおいて食器を処理する方法に関する。

既に記載したように、本発明は、様々な酵素、特にアミラーゼを配合することにより促進される、茶の汚れの除去、すぐれた皿保護、およびすぐれた全体のクリーニングのきわめてすぐれた組み合わせを包含する、利点を有する。

本発明において使用するすべての部、百分率および比は、特記しない限り、重量％として表される。引用されるすべての文献は、関係する部分において、引用することによって本明細書の一部とされる。

発明を実施するための最良の形態

漂白組成物

本発明の漂白組成物は、好ましくは、過酸化水素源と、特に選択されたコバルト触媒とを含んでなる。過酸化水素源は、任意の普通の過酸化水素解放塩、例えば、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物である。ま

た、入手可能な酸素源、例えば、過硫酸塩漂白剤（例えば、OXONE、デュボン社により製造されている）も有用である。

好ましいADD組成物においては、追加の成分、例えば、水溶性ケイ酸塩（アルカリ性を提供しかつ腐蝕を抑制するために有用である）、低起泡性非イオン界面活性剤（特に自動皿洗浄機においてスポッティング／薄膜形成を抑制するために有用である）、分散剤ポリマー（これらはカルシウム塩および／またはマグネシウム塩の結晶成長を変更および抑制する）、キレート化剤（これらは遷移金属をコントロールする）、ビルダー、例えば、クエン酸塩（これらはカルシウムおよび／またはマグネシウムのコントロールを促進し、そして緩衝作用を促進することができる）、アルカリ（pHを調節する）、および洗浄性酵素（強靱な食物のクリーニング、特に澱粉およびタンパク質の汚れのクリーニングを促進する）が存在する。追加の漂白変性物質、例えば、慣用の漂白活性化剤、例えば、TAEDを添加することができるが、ただしこのような変性物質のいずれも本発明の目的に適合する方法で供給されることを条件とする。本発明の洗剤組成物は、そのうえ、1またはそれ以上の加工助剤、充填剤、香料、慣用の酵素粒子形成物質、例えば、酵素コアまたは「ノンパレイユ」、ならびに顔料、およびその他を含むことができる。

好ましい洗濯組成物において、追加の成分、例えば、ビルダー（例えば、ゼオライト）、アニオン界面活性剤（例えば、線状アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエトキシ硫酸塩）、低起泡性非イオン界面活性剤、防汚ポリマー、キレート化剤、洗浄性酵素、増白剤、染料転移抑制剤、および／または漂白活性化剤が存在する。

一般に、本発明におけるADD組成物の製造に使用する材料は、好ましくは、ガラス食器上のスポッティング／薄膜形成との適合性について検査する。スポッ

ティング／薄膜形成についての試験法は、一般に、D I N試験法を包含する、自

動皿洗浄洗剤の文献に記載されている。したがって、ある種の油性物質、特に長鎖の物質、および不溶性物質、例えば、粘土、ならびにセッケンのスカムを形成する、長鎖の脂肪酸またはセッケンを本発明の組成物において制限するか、または排除することが好ましい。

必須成分の量は広い範囲内で変化することができるが、本発明において好ましい自動皿洗浄洗剤組成物（これは約7～約12、より好ましくは約9～約11.5、最も好ましくは約11より低い、特に約9～約11の1%水溶液のpHを有する）は、約0.1%～約70%、好ましくは約0.5%～約30%の過酸化水素源；約0.01%～約1%、好ましくは約0.08%～約0.36%のコバルト触媒；約0.1%～約40%、好ましくは約0.1%～約20%の水溶性ケイ酸塩；および約0.1%～約20%、好ましくは約0.1%～約10%の低起泡性非イオン界面活性剤が存在する組成物である。このような完全に配合された態様は、典型的には、約0.1%～約15%のポリマーの分散剤、約0.01%～約10%のキレート化剤、および約0.00001%～約10%の洗浄性酵素をさらに含んでなるが、それ以上の追加または補助の成分が存在することができる。粒状の本発明における洗剤組成物は、典型的には、貯蔵安定性を最良とするために、水分を、例えば、約7%より少ない遊離水に制限される。

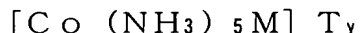
さらに、本発明の好ましいADD組成物は塩素漂白剤を実質的に含有しない。塩素漂白剤を「実質的に含有しない」とは、配合者が故意に塩素含有漂白添加剤、例えば、クロロイソシアヌレート为好ましいADD組成物に添加しないことを意味する。しかしながら、配合者のコントロール外の因子、例えば、水道水の塩素化のために、多少の非ゼロ量の塩素の漂白剤が洗浄液の中に存在することがある。用語「実質的に含有しない」は、他の成分、例えば、リン酸塩の好ましい限定に関して、同様に構成することができる。

「有効量」とは、本発明において、どのような比較試験条件を使用しても、汚れた表面のクリーニングを増強するために十分な量である量を意味する。同様に

、用語「触媒的に有効量」は、どのような比較試験条件を使用しても、汚れた表面のクリーニングを増強するために十分なコバルト触媒の量である量を意味する。自動皿洗浄において、汚れた表面は、例えば、茶で汚れた磁器のコップ、単なる澱粉またはいっそう複雑な食物の汚れで汚れた皿、またはトマトのスープで汚れたプラスチックのスパチュラであることができる。試験条件は、使用する洗濯機器の型およびユーザーの習慣に依存して変化させることができる。ある機械は他の機械よりもかなり長い洗濯サイクルを有する。あるユーザーはアプライアンス内を高度に加熱しないで水を加熱することを選択し、他のユーザーは温かいか、または冷たい水を充填し、次いで組込みの電気コイルにより加温する。もちろん、漂白剤および酵素の性能はこのような問題により影響を受け、そして完全に配合された洗剤組成物およびクリーニング組成物において使用するレベルは適当に調節することができる。

コバルト触媒：

本発明の組成物および方法は、下記式を有するコバルト(II)触媒を使用する：



式中コバルトは+3の酸化状態であり、Mは式 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$ を有する置換および非置換の C_1-C_{30} カルボキシレート含有配位子であり、そしてTは数yで存在する1またはそれ以上の適当に選択された対イオンであり、ここでyは電荷が釣り合った塩を形成するための整数であり（好ましくはyは1～3であり、最も好ましくはTが-1の帯電したアニオンであるとき2である）、好ましいTは塩化物、ヨウ化物、 I_3^- 、ギ酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、臭化物、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ 、リン酸塩、亜リン酸塩、ケイ酸塩、トシレート、メタンスルホン酸塩、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される。必要に応じて、T中に2以上のアニオン基、例え

ば、 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、およびその他が存在する場合、Tはプロトン化されることができる。さらに、Tは非伝統的無機アニオン、例えば、アニオン界面活性剤（例えば、線状アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）、アルキル硫酸塩（AS）、アルキルエトキシ硫酸塩（AES）およびその他）および

／またはアニオンポリマー（例えば、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、およびその他）から成る群より選択することができる。

M部分はモノカルボン酸塩（好ましい）を包含するが、コバルトへの結合がただ1つのカルボン酸塩／部分による（この場合において、M部分中の他方のカルボン酸塩がプロトン化されているか、またはその塩の形態であることができる）かぎり、2以上のカルボン酸塩がM部分中に存在することができ、そしてこのようなカルボン酸塩はシュウ酸塩を包含しない。好ましいM部分は下記式を有するカルボン酸である：



式中Rは水素およびC₁ - C₃₀（好ましくはC₁ - C₁₈）非置換および置換アルキル、C₆ - C₃₀（好ましくはC₆ - C₁₈）非置換および置換アリール、C₃ - C₃₀（好ましくはC₅ - C₁₈）非置換および置換ヘテロアリールから成る群より選択され、ここで置換基は-NR'₃、-NR'₄⁺、-C(CO)OR'、-OR'、-C(O)NR'₂から成る群より選択され、ここでR'は水素およびC₁ - C₆部分から成る群より選択される。したがって、このような置換Rは部分-(CH₂)_nOHおよび-(CH₂)_nNR'₄⁺を包含し、ここでnは1～約16、好ましくは約2～約10、最も好ましくは約2～約5の整数である。

最も好ましいMは、Rが水素、メチル、エチル、プロピル、直鎖状もしくは分枝鎖状のC₄ - C₁₂アルキル、およびベンジルから選択される上記式を有するカルボン酸である。最も好ましいMはメチルである。好ましいカルボン酸M部分は、フマル酸、安息香酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、マロン酸、

マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、オレイン酸、パルミチン酸、トリフラート、酒石酸塩、ステアリン酸塩、酪酸、クエン酸、アクリル酸、アスパラギン酸、フマル酸、ラウリン酸、リノレン酸、乳酸、リンゴ酸、および特に酢酸を包含する。

本発明において有用なコバルト漂白触媒のあるものは既知であり、例えば、それらの塩基加水分解速度とともに下記の文献に記載されている：M. L. Tob

e, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", Adv. Inorg. Bioinorg. Mech. (1983), 2, pp. 1-94. 例えば、第17ページ、表1には、下記の塩と錯化したコバルトペンタアミン触媒についての塩基加水分解速度 (k_{OH} と表示されている) が記載されている: ギ酸塩 ($k_{OH} = 5.8 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (25°C)) および酢酸塩 ($k_{OH} = 9.6 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (25°C))。本発明において有用な好ましいコバルト触媒は下記式を有する: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{T}_y$ 、式中OAcは酢酸塩を表す、および特にコバルトペンタアミンアセテート塩化物、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{Cl}_2$ (本明細書において「PAC」); ならびに $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{OAc})_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{SO}_4)$; および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{BF}_4)_2$ 。

コバルト触媒は既知の方法、下記の文献に教示されている方法により、容易に製造される: M. L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", Adv. Inorg. Bioinorg. Mech. (1983), 2, pp. 1-94、およびその中に引用されている文献; 米国特許第4, 810, 410号 (Diakun et al., 1989年3月7日発行); J. Chem. Ed. (1989), 66 (12), 1043-45; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds

Characterization of Inorganic Compounds, W. L. Jolly (Prentice-Hall, 1970), pp. 461-3; Inorg. Chem., 18, 1497-1502 (1979); Inorg. Chem., 18, 2881-2885 (1982); Inorg. Chem., 21, 2023-2026 (1979); Inorg. Synthesis, 173-176 (1960); および Journal of Physical Chemistry, 56, 22-25 (1952); ならびに下記に記載されている合成実施例。

これらのコバルト触媒は補助物質とともに同時に処理して、生成物の外見について、色の影響を減少することができるか、または組成物を触媒の「小斑点」を含有するように製造させることができる。

実際的事項として、限定するものではないが、本発明におけるADD組成物および方法を調節して、水性洗浄媒質中で少なくとも1 ppm程度の活性コバルト触媒種を提供し、好ましくは洗浄液中で約0.1 ppm～約50 ppm、より好ましくは約1 ppm～約25 ppm、最も好ましくは約2 ppm～約10 ppmのコバルト触媒種を提供するようにすることができる。洗浄液中でこのようなレベルを得るために、本発明における典型的なADD組成物は約0.04～約1重量%、より好ましくは約0.08～約0.36重量%のADD組成物を構成するであろう。

過酸化水素源

過酸化水素源は、上記において引用したKirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology、第4版(1992、John Wiley & Sons)、Vol. 4、pp. 271-300、"Bleaching Agents (Survey)"に詳細に記載されており、そして種々の形態の過ホウ酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウ

ム、例えば、種々の被覆および変性された形態を包含する。過酸化水素源の「有効量」は、汚れた食卓用食器を消費者がアルカリの存在において家庭用自動皿洗浄機中で洗浄するとき、過酸化水素源不含組成物に比較して、汚れた食卓用食器からの汚れ（特に茶の汚れ）の除去（特に茶の汚れ）を測定可能に改良することができる量である。

より一般的には、本発明における過酸化水素源は、消費者の使用条件下に有効量の過酸化水素を提供する、任意の好都合な化合物または混合物である。レベルは広く変化させることができ、本発明におけるADD組成物の通常約0.1～約70重量%、より典型的には約0.5～約30重量%の範囲である。

本発明において使用する好ましい過酸化水素源は、過酸化水素それ自体を包含する、任意の好都合な源であることができる。例えば、過ホウ酸塩、例えば、過

ホウ酸ナトリウム（任意の水和物であるが、好ましくは一または四水和物）、炭酸ナトリウム過酸化水素化物または同等の過炭酸塩、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素化物、尿素過酸化水素化物、または過酸化ナトリウムを本発明において使用することができる。また、入手可能な酸素源、例えば、過硫酸塩漂白剤（例えば、OXONE、デュポン社製）は有用である。過ホウ酸ナトリウム一水和物および過炭酸ナトリウムは特に好ましい。任意の好都合な過酸化水素源の混合物を使用することもできる。

好ましい過炭酸塩漂白剤は、約 $500\mu\text{m}$ ～約 $1,000\mu\text{m}$ の範囲の平均粒度を有する乾燥粒子を含んでなり、前記粒子の約10重量%以下は約 $200\mu\text{m}$ より小さく、そして前記粒子の約10重量%以下は約 $1,250\mu\text{m}$ より大きい。必要に応じて、過炭酸塩をケイ酸塩、ホウ酸塩または水溶性界面活性剤でコーティングすることができる。過炭酸塩は種々の商業的源、例えば、FMC、Solwayおよび東海電化から入手可能である。

本発明において有効な漂白組成物は、識別されたコバルト触媒および過酸化水

素源のみを含んでなることができるが、完全に配合されたADD組成物は典型的には、また、性能を改良または変更するために、他の自動皿洗浄洗剤補助物質を含むであろう。これらの物質は、自動皿洗浄組成物に要求される性質のために適当であるように選択される。例えば、低いスポッティングおよび薄膜形成を望む場合、好ましい組成物は3以下、最も好ましくは1より小さいスポッティングおよび薄膜形成の等級を有し、この等級はアメリカ材料試験協会（「ASTM」）D3556-85（再承認、1989年）“Standard Test Method for Deposition on Glassware During Mechanical Dishwashing”の標準的試験により測定される。また、例えば、低起泡を望む場合、好ましい組成物は、標準的使用条件の間に皿洗浄機の底部において2インチより小さい、好ましくは1インチより小さい泡を生成する（既知の方法、例えば、米国特許第5,294,365号明細書（Welch et al.、1994年3月15日発行）に記載されている方法を使用して測定する）。

補助物質

本発明の組成物の中に必要に応じて添加する洗浄性成分または補助物質は、クリーニング性能、クリーニングすべき支持体の処理を促進または増強するか、または組成物の美感を改良するように設計された、1またはそれ以上の物質を包含することができる。それらはさらに組成物の形態、すなわち、液体、ペースト（半固体）、または固体の形態（タブレットおよび本発明の組成物に好ましい粒子の形態を包含する）として販売するかどうか、に基づいて選択される。本発明の組成物に、また、添加することができる補助物質は、技術的に確立された使用レベルにおいて（一般に、補助物質は、組成物の、合計、約30～約99.9重量%、好ましくは約70～約95重量%を構成する）、他の活性成分、例えば、分散剤ポリマー（例えば、BASF Corp. またはRohm & Haas

から入手可能である）、色の斑紋、銀ケア（silver care）、曇り防止剤および／または腐蝕防止剤、色素、充填剤、殺菌剤、アルカリ性源、ハイドロトロープ、酸化防止剤、酵素安定剤、香料、可溶化剤、担体、加工助剤、顔料、および、液状配合物について溶媒、を包含するものであり、これらは以後詳細に説明される。

1. 洗浄性界面活性剤

(a) 低発泡性非イオン界面活性剤 — 界面活性剤は、自動皿洗浄において、クリーニングを促進し、食物の汚れの泡、特にタンパク質からの泡、の脱泡を助け、そしてスポッティング／薄膜形成のコントロールを助けるために有用であり、そして本発明の組成物において組成物の約0.1%～約20%のレベルにおいて添加することが望ましい。本発明のADD（自動皿洗浄洗剤）組成物は、好ましくは低起泡性非イオン界面活性剤（LFNI）を含む。LFNIは0～約10重量%、好ましくは約0.25～約4重量%の量で存在することができる。LFNIは、最も典型的には、LFNIがADD製品を付与する、改良された水シーティング（sheeting）作用（特にガラスから）のために、ADDにおいて使用される。それらは、また、自動皿洗浄において直面する食物の汚れを変形することが知られている、非シリコーン、非リン酸塩ポリマー物質を包含し、

これらは下記において例示される。

好ましいLFNIは、非イオン性アルコキシル化界面活性剤、特に第一級アルコールから誘導されたエトキシレート、およびそれらと高度に複雑な界面活性剤、例えば、ポリオキシプロピレン／ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン（PO／EO／PO）逆ブロックポリマーとのブレンドを包含する。PO／EO／POポリマー型界面活性剤は、特に普通の食物の汚れ成分、例えば、卵に関して、泡の抑制または脱泡作用を有することがよく知られている。

本発明は、LFNIが存在する好ましい態様、およびこの成分が約95°F

（35℃）、より好ましくは約77°F（25℃）において固体である好ましい態様を包含する。容易に製造するために、好ましいLFNIは約77°F（25℃）～約140°F（60℃）、より好ましくは約80°F（26.6℃）～110°F（43.3℃）の融点を有する。

好ましい態様において、LFNIはモノヒドロキシルアルコールまたは約8～約20個の炭素原子を含有するアルキルフェノールと、約6～約15モルのエチレンオキシド／モルのアルコールまたはアルキルフェノール（平均基準で）との反応から誘導されたエトキシル化界面活性剤である。

特に好ましいLFNIは、約16～約20個の炭素原子を含有する直鎖状脂肪族アルコール（C₁₆－C₂₀アルコール）、好ましくはC₁₈アルコールと、平均約6～約15モル、好ましくは約7～約12モル、最も好ましくは約7～約9モルのエチレンオキシド／モルのアルコールとの縮合物から誘導される。好ましくは、そのように誘導されたエトキシル化非イオン界面活性剤は平均に関して狭いエトキシレート分布を有する。

LFNIは必要に応じて約15重量%までの量でプロピレンオキシドを含有することができる。他の好ましいLFNI界面活性剤は、米国特許第4,223,163号明細書（Builloty、1980年9月16日発行、引用することによって本明細書の一部とされる）に記載されている方法により製造することができる。

LFNIが存在する本発明における高度に好ましいADDは、エトキシル化モ

ノヒドロキシアアルコールまたはアルキルフェノールを使用し、そしてポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックポリマー化合物をさらに含んでなり、LFNIのエトキシル化モノヒドロキシアアルコールまたはアルキルフェノール部分は、全体のLFNIの約20%～約100%、好ましくは約30%～約70%を構成する。

前述の要件を満足する適当なブロックなブロックポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンポリマー化合物は、開始剤の反応性水素化合物として、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびエチレンジアミンに基づくものを包含する。単一の水素原子を有する開始剤化合物、例えば、 $C_{12}-C_{18}$ 脂肪族アルコールの順次のエトキシル化およびプロポキシル化から製造されたポリマー化合物は、一般に、本発明のADDにおいて満足すべき泡のコントロールを提供しない。PLURONIC[®]およびTETRONIC[®] (BASF-Wyandotte Corp.、ミシガン州ワイアンドotte、製造)と表示されるブロックポリマーの界面活性剤化合物は、本発明のADD組成物において適当である。

特に好ましいLFNIは約40%～約70%のポリオキシプロピレン／ポリエチレンオキシド／ポリオキシプロピレンブロックポリマーの配合を含有し、前記ブレンドは、ブレンドの約75重量%の17モルのエチレンオキシドおよび44モルのプロピレンオキシドを含有するポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンの逆ブロックコポリマー；および、ブレンドの約25重量%のトリメチロールプロパンで開始され、トリメチロールプロパンの1モル当たり99モルのプロピレンオキシドおよび24モルのエチレンオキシドを含有するポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックコポリマーを含んでなる。

比較的低い曇り点および高い疎水性－親油性バランス(HLB)を有するLFNIは、ADD組成物においてLFNIとして使用するために適当である。水温の全範囲を通して泡立ちのコントロールに最適な、水中の1%溶液の曇り点は、典型的には約32℃以下、好ましくはそれより低く、例えば、0℃である。

また、使用できるLFNIは、約8のエトキシル化度を有し、オリン・コーポ

レーション (Olin Corp.) から S L F 18 として入手可能な、C₁₈ アルコールポリエトキシレート、および前述の融点特性を有する生物分解性 L F N

I を包含する。

(b) アニオン補助界面活性剤 — 本発明における自動皿洗浄洗剤組成物は、好ましくはアニオン補助界面活性剤を実質的に含有しない。アニオン補助界面活性剤、特に脂肪族カルボン酸は食卓用食器上に見苦しいフィルムを形成することがあることが見出された。そのうえ、多数のアニオン界面活性剤は高度に起泡性である。存在する場合、アニオン界面活性剤は典型的にはカルシウムの存在下においてすぐれた溶解度を有する種類のものである。このようなアニオン補助界面活性剤は、さらに、スルホベタイン、アルキル（ポリエトキシ）サルフェート（A E S）、アルキル（ポリエトキシ）カルボキシレート、および短鎖 C₆ - C₁₀ アルキルサルフェートにより例示される。

2. 洗浄性酵素

「洗浄性酵素」は、本明細書において使用するとき、A D D 組成物においてクリーニング、汚れ除去または他の有益な効果を有する任意の酵素を意味する。好ましくは洗浄性酵素は、ヒドロラーゼ、例えば、プロテアーゼ、アミラーゼおよびリパーゼである。現在商業的に入手可能な種類と、漂白適合性であるが、残部の漂白奪活感度を有する、改良された種類の双方を包含する、アミラーゼおよび／またはプロテアーゼが、自動皿洗浄に対して好ましい。

一般に、認められているように、本発明において好ましい A D D 組成物は 1 種または 2 種以上の洗浄性酵素を含んでなる。ただ 1 つの酵素を使用する場合、組成物が自動皿洗浄に使用されるとき、それは好ましくはデンプン分解酵素である。タンパク質分解酵素とデンプン分解との混合物は、自動皿洗浄のために高度に好ましい。

より一般的には、添加すべき酵素は、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、およびペルオキシダーゼ、ならびにそれらの混合物を包含する。また、他の種類の酵素を添加することができる。それらは適当な由来、例えば、植

物、動物、細菌、真菌および酵母の由来であることができる。しかしながら、それらの選択はいくつかの因子、例えば、pH-活性および／または安定性の最適条件、熱安定性、安定性／活性洗剤、ビルダー、およびその他により支配される。これに関して、細菌または真菌の酵素、例えば、細菌のアミラーゼおよびプロテアーゼ、および真菌のセルラーゼは好ましい。

酵素は、通常、本発明の洗剤組成物に「クリーニング有効量」を提供するために十分なレベルにおいて添加される。用語「クリーニング有効量」は、支持体、例えば、布帛、食卓用食器およびその他上でクリーニング、汚れ除去または汚れ除去作用を生起できる量を意味する。酵素は触媒物質であるので、このような量は非常に小さいことがある。現在の商業的調製物についての実際の用語において、典型的な量は、組成物の1 g当たりの活性酵素が、約5 mg 重量まで、より典型的には0.01 mg～約3 mgである。換言すると、本発明における組成物は典型的には約0.001～6 重量%、好ましくは0.01～1 重量%の商用酵素調製物を含んでなるであろう。プロテアーゼ酵素は、通常このような商用調製物において、組成物の1 g当たり0.005～0.1 アンソン (Anson) 単位 (AU) を提供するために十分なレベルで存在する。自動皿洗浄の目的で、供給される非触媒の活性物質の合計量を最小とし、これによりスポッティング／薄膜形成結果を改良するために、商用調製物の活性酵素含量を増加することが望ましいことがある。

プロテアーゼの適当な例は、バシラス・サチリス (*B. subtilis*) およびバシラス・リヘニフォルミス (*B. licheniformis*) の特定の菌株から得られるスブチリシンである。他の適当なプロテアーゼは、バシラス (*Bacillus*) の菌株から得られ、8～12のpH範囲において最大活性を有する、ノボ・インダストリーズ (Novo Industries A/S) により開発され、登録商品名 ESPERASE[®] で販売されている。この酵素お

よび類似の酵素の製造は英国特許明細書第1, 243, 784号 (Novo) に記載されている。商業的に入手可能であるタンパク質に基づく汚れを除去するために適当なタンパク質分解酵素は、商品名 ALCALASE[®] および SAVIN

ASER[®] (Novo Industries A/S) (デンマーク国) および MAXATASER[®] (International Bio-Synthetics, Inc.) (オランダ国) で販売されているものを包含する。他のプロテアーゼは、プロテアーゼ (Protease) A (参照、欧州特許出願第130, 756号、1985年1月9日発行) およびプロテアーゼB (参照、欧州特許出願第87303761. 8号 (1987年4月28日提出) および欧州特許出願第130, 756号 (Bott et al., 1985年1月9日発行) を包含する。

特に好ましいプロテアーゼは、「プロテアーゼD」と呼ばれ、天然に見出されないアミノ酸配列を有するカルボニルヒドロラーゼ変異型であり、これは、下記の特許出願に記載されているように、前駆体のカルボニルヒドロラーゼから異なるアミノ酸を複数のアミノ酸残基と、位置+76に等しい前記カルボニルヒドロラーゼ中の位置において、好ましくは、また、下記のものから成る群より選択される位置に等しい1または2以上のアミノ酸残基位置とと組み合わせて、置換することによって誘導される: +99、+101、+103、+104、+107、+123、+27、+105、+109、+126、+128、+135、+156、+166、+195、+197、+204、+206、+210、+216、+217、+218、+222、+260、+265、および/または+274、バシラス・アミロリクファシエンス (*Bacillus amyloliquefaciens*) のスプチリシンのナンバリングに従う: A. Baeck, et al., 発明の名称「プロテアーゼ含有クリーニング組成物」、米国出願第08/322, 676号、およびC. Ghosh, et al., 発明の名称

「プロテアーゼ酵素を含んでなる漂白組成物」、米国出願第08/322, 677号 (双方の出願日: 1994年10月13日)。

本発明において適当なアミラーゼは、例えば、英国特許明細書第1, 296, 839号 (Novo) に記載されている α -アミラーゼ、RAPIDASER[®] (International Bio-Synthetics, Inc.)、お

よびTERMAMYL^R (Novo Industries) を包含する。

安定性、例えば、酸化安定性を改良するための酵素の操作（例えば、安定性増強酵素）は既知である。例えば、J. Biological Chem.、Vol. 260、No. 11、June 1985、pp. 6518-6521を参照のこと。「参照アミラーゼ」は、本発明のアミラーゼ成分の範囲内の慣用のアミラーゼを言及する。さらに、安定性増強アミラーゼは、また、本発明の範囲内であり、典型的にはこれらの「参照アミラーゼ」に匹敵する。

本発明は、ある好ましい態様において、改良された洗浄剤中の安定性、特に特に酸化安定性を有するアミラーゼを使用する。本発明のこれらの好ましい態様において使用するアミラーゼの測定可能な改良を表す、好都合な絶対安定性の参照点は、1993年において商業的に使用されており、ノボ・ノリディスク社から入手可能であるTERMAMYL^Rの安定性である。このTERMAMYL^Rアミラーゼは「参照アミラーゼ」であり、それ自体本発明のADD（自動皿洗浄洗剤）組成物において使用するためによく適する。本発明においてなおさらに好ましいアミラーゼは、「安定性増強」アミラーゼの特性を共有し、最小においても、下記の1または2以上における測定可能改良により特徴づけられる：酸化安定性、例えば、pH 9～10の緩衝化溶液中の過酸化水素／テトラアセチルエチレンジアミンに対する酸化安定性；熱安定性、例えば、普通の洗浄温度、例えば、約60℃における熱安定性；またはアルカリ性安定性、例えば、約8～約11のpHにおけるアルカリ性安定性、すべては上に識別した参照アミラーゼに対して測定

される。本発明において好ましいアミラーゼは、いっそう挑戦的な参照アミラーゼに対してそれ以上の改良を示すことができ、後者の参照アミラーゼは本発明の範囲内の好ましいアミラーゼが変異型である任意の前駆体アミラーゼにより例示される。このような前駆体アミラーゼはそれら自体天然のものであるか、または遺伝子操作の産物であることができる。安定性はこの分野において開示されている任意の統計学的技術を使用して測定できる。WO 94/02597号明細書の中に開示されている言及およびその中の文献（引用することによって本明細書の

一部とされる)を参照のこと。

一般に、本発明の好ましい態様に関する安定性増強アミラーゼは、ノボ・ノリディスク社またはジェネンコール・インターナショナル (Genencor International) から入手することができる。

本発明において好ましいアミラーゼは、バシラス (*Bacillus*) アミラーゼ、特にバシラス (*Bacillus*) アルファアミラーゼの1またはそれ以上から、1、2または多数のアミラーゼ菌株が直ちの前駆体であるかを無視して、直接的突然変異を使用して誘導されるという共通性を有する。

前述したように、「酸化安定性増強」アミラーゼは、本発明がそれらのアミラーゼを必須であるよりむしろ「任意であるが、好ましい」物質とするという事実にかかわらず、本発明において使用するために好ましい。このようなアミラーゼは、下記により非限定的に例示される：

(a) 上記において引用したWO94/02597号(ノボ・ノリディスク社、1994年2月3日発行)に従う酵素、バシラス・リヘニフォルミス (*B. licheniformis*) アルファアミラーゼ (TERMAMYL[®]として知られている) の位置197に位置するメチオニン残基がアラニンまたはスレオニン (好ましくはスレオニン) で置換された突然変異体、または同様な親アミラーゼの相同位置の変異型、例えば、バシラス・アミロリクファシエンス (*B. amyloliquefaciens*)、バシラス・サチリス (*B. subtilis*)、またはベクターがバシラス・ステアロサーモフィラス (*B. stearothermophilus*)；

(b) 第207回アメリカン・ケミカル・ソサイエティー・ナショナル・ミーティング (American Chemical Society National Meeting)、1994年3月13~17日においてC. Mitchinsonにより提出された“Oxidatively Resistant α -Amylases”と題する論文にジェネンコール・インターナショナル (Genencor International) が記載する安定性増強

アミラーゼ。その中において、自動皿洗浄洗剤中の漂白剤はアルファアミラーゼを不活性化するが、改良された酸化安定性アミラーゼはジェネンコール (Genencor) によりバシラス・リヘニフォルミス (*B. licheniformis*) NCIB 8061 から製造されたことが記載されている。メチオニン (Met) は最も修飾されやすい残基であるとして同定された。Met は、一度に一回、位置 8、15、197、256、304、366 および 438 において置換されて、特定の突然変異体に導き、M197L および M197T は特に重要であり、M197T 変異型は最も安定な発現された変異型である。安定性は CASCADE[®] および SUNLIGHT[®] において測定された。

(c) ノボ・ノリディスク社から入手可能な直ちの親において追加の修正を有するアミラーゼ変異型は、本発明において特に好ましい。これらのアミラーゼはまだ商品名をもたないが、供給会社により QL37+M197T と呼ばれているものである。

任意の他の酸化安定性増強アミラーゼ、例えば、入手可能なアミラーゼの既知のキメラ、ハイブリッドまたは単純突然変異体の親の形態から部位特異的突然変異誘発により誘導されたアミラーゼを使用することができる。

本発明において使用可能であるが、好ましくはない、セルラーゼは、細菌および真菌の双方のセルラーゼを包含する。典型的には、それらは 5～9.5 の pH 最適値を有するであろう。適当なセルラーゼは、米国特許第 4,435,307 号 (Barbesgoard et al., 1984 年 3 月 6 日発行) に開示されており、これはフミコラ・インソレンス (*Humicola insolens*) およびフミコラ (*Humicola*) DSM1800 菌株またはアエロモナス (*Aeromonas*) 属に属するセルラーゼ 212 産生真菌から生産された真菌のセルラーゼ、および海洋の柔体類 (*Dolabella Auricula Solander*) から抽出されたセルラーゼを開示している。適当なセルラーゼは、また、英国特許出願 (GB-A) 第 2,075,028 号、英国特許出願 (GB-A) 第 2,095,275 号およびドイツ国特許公開明細書 (DE-OS) 第 2,247,832 号に開示されている。CAREZYME[®] (N

ovo) は、特に有用である。

洗剤の用途に適当なリパーゼ酵素は、シュードモナス (*Pseudomonas*) グループの微生物、例えば、シュードモナス・スタッツエリ (*Pseudomonas stutzeri*) ATCC 19,154 (英国特許第1,372,034号に開示されている) により生産されるものを包含する。参照、また、日本国特許出願第53,20487号(1978年2月24日公開)におけるリパーゼ。このリパーゼは天野製薬株式会社(名古屋)から商品名リパーゼP(アモノ)(以後アマノーPと呼ぶ)から入手可能である。他の商用リパーゼは、アマノーCES、クロモバクター・ビスコスム (*Chromobacter viscosum*)、例えば、クロモバクター・ビスコスム var. *lipolyticum* NRRLB 3673からのリパーゼ(東洋醸造株式会社、田方、日本から商業的に入手可能である)、およびさらにクロモバクター・ビスコスムのリパーゼ(U. S. Biochemical Corp.、米国、およびDis

synth Co.、オランダ国から商業的に入手可能である)、およびシュードモナス・グラジオリ (*Pseudomonas gladioli*) からのリパーゼを包含する。LIPOLASE[®]酵素は、真菌フミコラ・ラヌギノサ (*Humicola lanuginosa*) から誘導され、そしてNovo(また、欧州特許(EP)第341,947号参照)から商業的に入手可能であり、本発明において使用するために好ましいリパーゼである。他の好ましいリパーゼ酵素は、下記の文献に記載されている自然のフミコラ・ラヌギノサ (*Humicola lanuginosa*) のリパーゼのD96L変異型である: WO92/05249号およびResearch Disclosure No. 35944、1994年3月10日(双方はNovoにより発行された)。一般に、脂肪分解酵素は、本発明の自動皿洗浄の態様について、アミラーゼおよび/またはプロテアーゼよりも好ましさに劣る。

ペルオキシダーゼ酵素を酸素源、例えば、過炭酸塩、過ホウ酸塩、過硫酸塩、過酸化水素などと組み合わせて使用することができる。それらは典型的には「溶

液漂白」ために、すなわち、洗浄作業の間に支持体から除去された染料または顔料が洗浄溶液中の他の支持体へ転移するのを防止するために使用される。ペルオキシダーゼ酵素はこの分野において知られており、そして、例えば、セイヨウワサビペルオキシダーゼ、リグナーゼ、およびハロペルオキシダーゼ、例えば、クロロ-およびブロモ-ペルオキシダーゼを包含する。ペルオキシダーゼを含有する洗剤組成物は、例えば、PCT国際出願WO89/099813号(1989年10月19日発行、発明者：O. Kirk、出願人；Novo Industries A/S)に開示されている。本発明は、ペルオキシダーゼ不含自動皿洗浄組成物の態様を包含する。

広い範囲の酵素物質および合成洗剤組成物の中に添加する手段は、また、米国特許第3,553,139号(McCarty et al.、1971年1月

5日発行)に開示されている。酵素は、さらに、米国特許第4,101,457号(Place et al.、1978年7月18日発行)および米国特許第4,507,219号(Hughes et al.、1985年3月26日発行)に開示されている。洗剤において使用する酵素は種々の技術により安定化することができる。酵素安定化技術は、下記の特許に開示されかつ例示されている：米国特許第3,600,319号(Gedge et al.、1971年8月17日発行)、および欧州特許出願公開第0,199,405号、出願第86200586.6号(Venegas、1986年10月29日発行)。酵素の安定化系は、また、例えば、米国特許第3,519,570号に記載されている。

(a) 酵素安定化系 — 本発明における酵素含有組成物、特に液状組成物は、約0.001～約10重量%、好ましくは約0.005～約8重量%、最も好ましくは約0.01～約6重量%の酵素安定化系を含むことができる。酵素安定化系は、洗浄性酵素と適合性である任意の安定化系である。このような安定化系は、カルシウムイオン、ホウ酸、プロピレングリコール、短鎖カルボン酸、ボロン酸、およびそれらの混合物を含んでなることができる。

本発明における安定化系は、多数の水供給源中に存在する塩素の漂白剤種が、

特にアルカリ性条件下に、酵素を攻撃および不活性化するのを防止するために添加された、0～約10重量%、約0.01～約6重量%の塩素の漂白剤の掃去剤をさらに含むことができる。水中の塩素レベルは低く、典型的には約0.5～約1.75 ppmの範囲であり、皿洗浄の間に酵素と接触するようになる水の全体積中の有効塩素は比較的大きい。したがって、使用における酵素の安定性は問題であることがある。

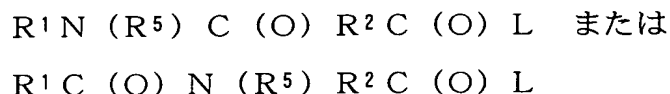
適当な塩素の掃去剤のアニオンは広く知られており、容易に入手可能であり、そしてアンモニウムカチオンと、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヨウ化物、およびその他とを含有する塩により例示される。酸化防止剤、

例えば、カルバミン酸塩、アスコルビン酸塩、およびその他、有機アミン、例えば、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）またはそれらのアルカリ金属塩、モノエタノールアミン（MEA）、およびそれらの混合物を同様に使用することができる。他の慣用の掃去剤、例えば、重硫酸塩、過酸化水素源、例えば、過ホウ酸ナトリウム四水和物、過ホウ酸ナトリウム一水和物および過炭酸ナトリウム、ならびにリン酸塩、縮合リン酸塩、酢酸塩、安息香酸塩、クエン酸塩、ギ酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、酒石酸塩、サリチル酸塩、およびその他、およびそれらの混合物を必要に応じて使用することができる。一般に、塩素掃去剤の機能は、よく認識される機能の下で、別々に列挙したいくつかの成分（例えば、本発明の他の成分、例えば、過ホウ酸ナトリウム）により実行されることができるので、その機能を所望の程度に実行する化合物が本発明の酵素を含有する態様において存在するかぎり、別の塩素掃去剤を添加することは不必要である；その時でさえ、掃去剤は最適な結果を得るためにのみ添加される。そのうえ、配合者は、使用する場合、他の成分と主として不適合性である掃去剤の使用を回避する、化学者の通常の技量により実行しているであろう。アンモニウム塩の使用に関して、このような塩は洗剤組成物と単に混合することができるが、貯蔵の間に水を吸着しおよび／またはアンモニアを遊離する傾向がある。したがって、このような物質は、存在する場合、米国特許第4,652,392号明細書（Baginski et al.）に記載するように、粒子の形態で保護することが望ましい。

3. 任意の漂白補助物質

(a) 漂白活性化剤 — 漂白活性化剤成分は本発明の組成物の任意の物質である。このような活性化剤は、T A E D (テトラアセチルエチレンジアミン) により代表される。多数の慣用の活性化剤は既知である。例えば、米国特許第4, 915, 854号 (M a o e t a l.、1990年4月10日発行) および米国特許第4, 412, 934号明細書を参照のこと。ノナノイルオキシベンゼ

ンスルホネート (N O B S) またはアシルラクタムの活性化剤を使用することができ、そしてそれらとT A E Dとの混合物を使用することもできる。また、他の典型的な漂白活性化剤については、米国特許第4, 634, 551号明細書を参照のこと。また、下記式のアミド誘導漂白活性化剤が知られている：



式中 R^1 は約6～約12個の炭素原子を含有するアルキル基であり、 R^2 は約1～約6個の炭素原子を含有するアルキレンであり、 R^5 はHまたは約1～約10個の炭素原子を含有するアルキル、アリール、またはアルカリールであり、そしてLはアルファ変性ラクタム以外の適当な離脱基である。上記式の漂白活性化剤の他の例示は、下記のものを含む：(6-オクタアミド-カプロイル) オキシベンゼンスルホネート、(6-ノナンアミドカプロイル) オキシベンゼンスルホネート、(6-デカンアミド-カプロイル) オキシベンゼンスルホネート、およびそれらの混合物、例えば、米国特許第4, 634, 551号明細書に記載されているもの。漂白活性化剤の他のクラスは、米国特許第4, 966, 723号明細書 (H o d g e e t a l.、1990年10月30日発行) に開示されているベンゾキサジン型活性化剤を含む。なお他のクラスは下記のものを含む：アシルラクタム活性化剤、例えば、オクタノイルカプロラクタム、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルカプロラクタム、ノナノイルカプロラクタム、デカノイルカプロラクタム、ウンデセニルカプロラクタム、オクタノイルバレロラクタム、デカノイルバレロラクタム、ウンデセノイルバレロラクタム、ノナノイルバレロラクタム、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバレロラクタムおよび

それらの混合物。本発明の組成物は、必要に応じてアシルベンゾエート、フェニルベンゾエートを含むことができる。

(b) 有機過酸化物、特にジアシル過酸化物 — これらは下記の文献に広範

に例示されている：Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, John Wiley and Sons, 1982, pp. 27-90および特にpp. 63-72、すべては引用することによって本明細書の一部とされる。ジアシル過酸化物を使用する場合、それはスポッティング／薄膜形成に対する悪影響が最小であるものが好ましい。

4. pHおよび緩衝の変法

本発明における多数の洗剤組成物は緩衝化される、すなわち、それらは酸性汚れの存在においてpH低下に対して比較的耐性を有する。しかしながら、本発明における他の組成物は例外的に低い緩衝化容量を有するか、または実質的に非緩衝化されることができる。推奨される使用レベルにおいてpHをコントロールするか、または変化させる技術は、より一般的には、緩衝剤ばかりでなく、かつまた追加のアルカリ、酸、pH上昇系、二重の成分容器、およびその他の使用を包含し、そして当業者によく知られている。

本発明において好ましいADD組成物は、水溶性アルカリ性無機塩および水溶性有機または無機のビルダーから選択されるpH調節成分を含む。ADDを水中に1,000～5,000ppmの濃度において溶解させるとき、pHが約8以上、好ましくは約9.5～約11の範囲に止まるように、pH調節成分は選択される。本発明の好ましい非リン酸塩pH調節成分は、下記の成分から成る群より選択される：

(i) 炭酸ナトリウムまたはセスキ炭酸塩；

(ii) ケイ酸ナトリウム、好ましくは約1：1～約2：1のSiO₂：Na₂O比を有する含水ケイ酸ナトリウム、およびそれと限定された量のメタケイ酸ナトリウム；

(iii) クエン酸ナトリウム；

- (i v) クエン酸；
- (v) 重炭酸ナトリウム；
- (v i) ホウ酸ナトリウム、好ましくはホウ砂；
- (v i i) 水酸化ナトリウム；および
- (v i i i) (i) ~ (v i i) の混合物。

好ましい態様は、低いレベルのケイ酸塩（すなわち、約 3 % ~ 約 10 % の Si O₂ を有する。

高度に好ましい pH 調節成分の例示は、粒状クエン酸ナトリウムと無水炭酸ナトリウムとの 2 成分混合物、および粒状クエン酸ナトリウム三水和物、クエン酸一水和物および無水炭酸ナトリウムの 3 成分混合物である。

本発明の ADD 組成物中の pH 調節成分の量は、組成物の好ましくは約 1 ~ 約 50 重量%である。好ましい態様において、pH 調節成分は ADD 組成物中に約 5 ~ 約 40 重量%、好ましくは約 10 ~ 約 30 重量%である。

初期の洗浄溶液の約 9.5 ~ 約 11 の pH を有する本発明における組成物について、特に好ましい ADD 態様は、ADD の重量の、約 5 % ~ 約 40 %、好ましくは約 10 % ~ 約 30 %、最も好ましくは約 15 % ~ 約 20 % のクエン酸ナトリウムと、約 5 % ~ 約 30 %、好ましくは約 7 % ~ 約 25 %、最も好ましくは約 8 % ~ 約 20 % の炭酸ナトリウムとを含んでなる。

必須の pH 調節系はこの分野において知られている非リン酸塩洗浄性ビルダーから選択される他の任意の洗浄性ビルダー塩により補足され（すなわち、硬水中の金属イオン封鎖を改良するために）、このような洗浄性ビルダー塩は種々の水溶性、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウムのホウ酸塩、ヒドロキシスルホン酸塩、ポリ酢酸塩、またはポリカルボン酸塩を包含する。このような物質のアルカリ金属塩、特にナトリウム塩は好ましい。別の水溶性、非リンの有機ビルダーをそれらの金属イオン封鎖性質のために使用することができる。ポ

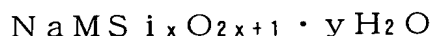
リアセテートおよびポリカルボン酸塩の例は、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、酒石酸塩モノコハク酸、酒石酸塩ジコハク酸、オキシジコハク酸、カルボキシメトキシコハク酸、メリット酸、およびナトリウムベンゼンポリカルボ

ン酸塩のナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウムおよび置換アンモニウムの塩である。

(a) 水溶性ケイ酸塩

本発明の自動皿洗浄洗剤組成物は、水溶性ケイ酸塩をさらに含むことができる。本発明における水溶性ケイ酸塩は、それらがADD組成物のスポッティング／薄膜形成特性に悪影響を及ぼさない程度に可溶性である任意のケイ酸塩である。

ケイ酸塩ビルダーの例はメタケイ酸ナトリウムおよび、より一般的には、アルカリ金属ケイ酸塩、特に1.6 : 1 ~ 3.2 : 1の範囲の $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比を有するもの、および層状ケイ酸塩、例えば、米国特許第4,664,839号(H. P. Rieck、1987年5月12日発行)に記載されている層状ケイ酸ナトリウムである。NaSKS-6^Rはヘキスト社(Hoechst)により市販されている結晶質層状ケイ酸塩についての商品名である(本明細書において普通に「SKS-6」と略す)。ゼオライトのビルダーと異なり、NaSKS-6および本発明において有用な他の水溶性ケイ酸塩はアルミニウムを含有しない。NaSKS-6は層状ケイ酸塩の $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ の形態であり、そしてドイツ国特許(DE-A)第3,417,649号およびドイツ国特許(DE-A)第3,742,043号明細書に記載されているような方法により製造することができる。SKS-6は本発明において使用するために好ましい層状ケイ酸塩であるが、他の層状ケイ酸塩、例えば、下記の一般式を有するものを本発明において使用することができる：



式中Mはナトリウムまたは水素であり、xは1.9 ~ 4の数、好ましくは2であ

り、そしてyは0 ~ 20の数、好ましくは0である。ヘキスト社からの種々の他の層状ケイ酸塩は、NaSKS-5、NaSKS-7およびNaSKS-11を α -、 β -および γ -型として包含する。また、他のケイ酸塩、例えば、ケイ酸マグネシウムが有用であることがあり、これらは粒状配合物において分散剤として、酸素漂白剤のための安定剤として、そして泡抑制系の1成分として働くことができる。

自動皿洗浄 (ADD) 用途において特に有用なケイ酸塩は、粒状含水 2-比のケイ酸塩、例えば、BRITESIL[®]H20 (PQ Corp. から入手可能である) および商業的に入手可能な BRITESIL[®]H24 であるが、ADD 組成物が液体であるとき、種々の液体等級のケイ酸塩を使用することができる。安全限界内で、メタケイ酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの単独またはそれらと他のケイ酸塩との組み合わせを ADD に関連して使用して洗浄 pH を所望のレベルに増強することができる。

5. ビルダー — ケイ酸塩以外の洗剤ビルダーを必要に応じて本発明における組成物の中に含めて鉱物硬度のコントロールを促進することができる。無機ならびに有機のビルダーを使用することができる。ビルダーは典型的には自動皿洗浄洗剤組成物および布帛の洗濯組成物において使用して、例えば、粒状汚れの除去を促進する。

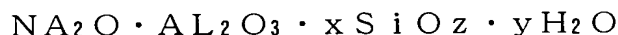
ビルダーのレベルは組成物の最終用途およびその所望の物理的形態に依存して広く変化させることができる。存在するとき、組成物は典型的には少なくとも約 1% のビルダーを含む。高い性能の組成物には典型的には約 10 ~ 約 80 重量%、より典型的には約 15 ~ 約 50 重量% の洗剤ビルダーを含む。しかしながら、より低いまたはより高いレベルのビルダーは排除されるものではない。

無機または P を含有する洗剤ビルダーは、下記のを包含するが、これらに限定されない：アルカリ金属、アンモニウムおよびアルカノールアンモニウムの

ポリリン酸塩（例えば、トリポリリン酸塩、ピロリン酸塩、およびガラス状ポリマーのメタリン酸塩）、ホスホン酸塩、フィチン酸、ケイ酸塩、炭酸塩（重炭酸塩またはセスキ炭酸塩を包含する）、硫酸塩、およびアルミノケイ酸塩。しかしながら、非リン酸塩のビルダーはある地域において要求される。本発明における組成物は驚くべきことにはいわゆる「弱い」ビルダー（リン酸塩と比較したとき）、例えば、クエン酸塩の存在下に、またはゼオライトまたは層状ケイ酸塩のビルダーを使用して起こることがあるいわゆる「アンダービルト (underbuilt)」の状況においてさえよく機能する。例えば、好ましいアルミノケイ酸塩については、米国特許第 4,605,509 号明細書を参照のこと。

炭酸塩ビルダーの例は、ドイツ国特許出願第2, 321, 001号(1973年11月15日発行)に開示されているようなアルカリ土類金属およびアルカリ金属の炭酸塩である。種々の等級および型の炭酸ナトリウムおよびセスキ炭酸ナトリウムを使用することができ、それらのあるものは他の成分、特に洗浄性界面活性剤の担体として特に有用である。

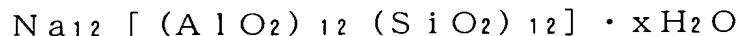
アルミノケイ酸塩のビルダーは、自動皿洗浄洗剤について好ましくないが、本発明の組成物において使用できる。アルミノケイ酸塩ビルダーは、大部分の現在市販されている強力粒状洗剤組成物において大きい重要性を有し、そして、また、液状洗剤配合物における意味のあるビルダーであることができる。アルミノケイ酸塩ビルダーは、下記の実験式を有するものを包含する：



式中 z および y は少なくとも6の整数であり、 z/y のモル比は1.0～約0.5の整数であり、そして x は約15～約264の整数である。

有用なアルミノシリケートのイオン交換物質は商業的に入手可能である。これらは構造が結晶質または非晶質であり、そして天然に見出されるアルミノケイ酸塩であるか、または合成的に誘導されることができる。アルミノシリケートのイ

オン交換物質の製造方法は、米国特許第3, 985, 669号(Krummel, et al., 1976年10月12日発行)に開示されている。本発明において有用な好ましい合成結晶質アルミノシリケートのイオン交換物質は、ゼオライト(Zeolite) A、ゼオライトP (B)、ゼオライトMAPおよびゼオライトXの表示で入手可能である。他の態様において、結晶質アルミノシリケートのイオン交換物質は下記式を有する：



式中 x は約20～約30、特に約27である。この物質はゼオライトAとして知られている。脱水したゼオライト ($x=0\sim10$) を本発明において使用することもできる。好ましくは、アルミノケイ酸塩は直径0.1～10ミクロンの粒度を有する。個々の粒子は、表面積を最大化により交換の反応速度をさらに促進するために、0.1ミクロンよりなお小さいことが望ましいことがある。大きい表

面積は、また、特に粒状組成物において、界面活性剤の吸着剤としてのアルミノケイ酸塩の実用性を増加する。ケイ酸塩またはアルミノケイ酸塩の粒子の凝集物は有用であることがあり、単一の凝集物は粒状組成物において凝集を最小化するように調整された寸法を有するが、凝集物粒子は洗浄の間において1ミクロンより小さい個々の粒子に分散可能にとどまる。他のビルダー、例えば、炭酸塩を使用するときのように、界面活性剤の担体機能を促進するように適合させた物理的または形態学的形態でゼオライトを使用することが望ましいことがあり、そして配合者は適当な粒度を自由に選択することができる。

本発明の目的に適当な有機洗剤ビルダーは、広範な種類のポリカルボン酸塩化合物を包含するが、これらに限定されない。本明細書において使用するとき、「ポリカルボン酸塩」は複数のカルボキシレート基、少なくとも3つのカルボキシレート基を有する化合物を意味する。ポリカルボン酸塩ビルダーは一般に組成物に酸の形態で添加することができるが、また、中和された塩の形態または「過

塩基化された」形態で添加することができる。塩の形態で利用するとき、アルカリ金属、例えば、ナトリウム、カリウム、およびリチウム、アルカノールアンモニウムの塩は好ましい。

ポリカルボン酸塩ビルダーには、種々のカテゴリーの有用な物質が包含される。ポリカルボン酸塩ビルダーの1つの重要なカテゴリーは、下記のものを包含する：エーテルポリカルボン酸塩、例えば、下記の文献に開示されているようなオキシジコハク酸塩：米国特許第3,128,287号(Berg, 1964年4月7日発行)および米国特許第3,635,830号(Lamberti et al., 1972年1月18日発行)。参照、また、米国特許第4,663,071号(Bush et al., 1987年5月5日発行)の「TMS/TDS」ビルダー。適当なエーテルポリカルボン酸塩は、また、環状化合物、特に脂環族化合物、例えば、米国特許第3,923,679号、米国特許第3,835,163号、米国特許第4,158,635号、米国特許第4,120,874号および米国特許第4,102,903号に記載されているものを包含する。

他の有用な洗浄ビルダーは、エーテルヒドロキシポリカルボン酸塩、無水マレ

イン酸とエチレンまたはビニルメチルエーテルとのコポリマー、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン-2, 4, 6-トリスルホン酸、およびカルボキシメチルオキシコハク酸、ポリ酢酸、例えば、エチレンジアミン四酢酸およびニトリロトリ酢酸の種々のアルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウムの塩、ならびにポリカルボン酸塩、例えば、メリット酸、コハク酸、オキシジコハク酸、ポリマレイン酸、ベンゼン1, 3, 5-トリカルボン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、およびそれらの可溶性塩を包含する。

クエン酸塩のビルダー、例えば、クエン酸およびその可溶性塩（特にナトリウム塩）は、更新可能な源およびそれらの生物分解性のために強力液状洗剤配合物および自動皿洗浄配合物のために特に重要性を有するポリカルボン酸塩ビルダー

である。クエン酸塩は、また、にゼオライト、前述のB R I T E S I L型、および／または層状ケイ酸塩のビルダーと組み合わせて使用することができる。オキシジコハク酸塩は、また、このような組成物および組み合わせにおいて有用である。

また、3, 3-ジカルボキシ-4-オキサ-1, 6-ヘキサンジオネートおよび関係する化合物〔米国特許第4, 566, 984号（B u s h、1986年1月28日発行）に開示されている〕は、本発明の洗剤組成物において適する。有用なコハク酸ビルダーは、C₅-C₂₀アルキルおよびアルケニルコハク酸およびそれらの塩を包含する。この型の特に好ましい化合物はドデセニルコハク酸である。コハク酸塩の特定の例は、ラウリルコハク酸塩、ミリスチルコハク酸塩、パルミチルコハク酸塩、2-ドデセニルコハク酸塩（好ましい）、2-ペンタデセニルコハク酸塩などである。ラウリルコハク酸塩はこのグループの好ましいビルダーであり、そして欧州特許出願第86200690. 5/0, 200, 263号（1986年11月5日発行）に記載されている。

他の適当なポリカルボン酸塩は、米国特許第4, 144, 226号（C r u t c h f i e l d e t a l.、1979年3月13日発行）および米国特許第3, 308, 067号（D i e h l、1967年3月7日発行）に開示されている。また、米国特許第3, 723, 322号を参照のこと。

脂肪酸、例えば、 $C_{12}-C_{18}$ モノカルボン酸は、また、組成物の中に単独で、または前述のビルダー、特にクエン酸塩および／またはコハク酸塩のビルダーと組み合わせて混入して、追加のビルダー活性を提供することができるが、一般に望ましくない。脂肪酸のこのような使用は、配合者が考慮すべき、泡立ちの減少を一般に生ずるであろう。脂肪酸およびそれらの塩は、セッケンのスカムが形成しそして食卓用食器上に付着することがある場合、自動皿洗浄（ADD）の態様において望ましくない。

リンに基づくビルダーを使用できる場合、種々のアルカリ金属リン酸塩、例えば、よく知られたトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムおよびオルトリン酸ナトリウムを使用することができる。ホスホネートのビルダー、例えば、エタン-1-ヒドロキシー-1, 1-ジホスホネートおよび他の既知のリン酸塩（参照、例えば、米国特許第3, 159, 581号、米国特許第3, 213, 030号、米国特許第3, 422, 021号、米国特許第3, 400, 148号および米国特許第3, 422, 137号）を使用することもできるが、このような物質は低いレベルの態様において、例えば、キレート化剤または安定化剤としていっそう普通に使用される。

6. キレート化剤

本発明における洗剤組成物は、また、必要に応じて1または2以上の遷移金属の選択的金属イオン封鎖剤、「キレート化剤」、例えば、鉄および／または銅および／またはマンガンのキレート化剤を含有する。本発明において使用するために適当なキレート化剤は、アミノカルボキシレート、ホスホネート（特にアミノホスホネート）、多官能的に置換された芳香族キレート化剤およびそれらの混合物から成る群より選択することができる。理論により拘束されるわけではないが、これらの物質の利益は一部分洗浄溶液から鉄、銅およびマンガンをコントロールする例外的能力のためであると考えられる；他の利益は無機フィルムの防止またはスケールの阻止を包含する。本発明において使用するための商用キレート化剤は、DEQUESTRシリーズ、およびモンサント（Monsanto）、デュポン社（DuPont）、およびナルコ・インコーポレーテッド（Nalco

， Inc.) からのキレート化剤を包含する。

任意のキレート化剤として有用なアミノカルボキシレートは、エチレンジアミンテトラアセテート、N-ヒドロキシエチレンジアミントリアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオネート、トリエチレンテト

ラアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテート、およびエタノールジグリシン、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩を包含する。一般に、キレート化剤の混合物を機能の組み合わせ、例えば、多数の遷移金属のコントロール、長期間の製品の安定化、および／または沈澱した遷移金属酸化物および／または水酸化物のコントロールのために使用することができる。

多官能的に置換された芳香族キレート化剤は、また、本発明における組成物において有用である。参照、米国特許第3, 812, 044号 (Connor et al.、1974年5月21日発行)。酸の形態のこの種類の好ましい化合物は、ジヒドロキシジスルホベンゼン、例えば、1, 2-ジヒドロキシー-3, 5-ジスルホベンゼンである。

本発明において使用するために高度に好ましい生物分解性キレート化剤は、エチレンジアミンジスクシネート (「EDDS」)、特に米国特許第4, 704, 233号 (HartmanおよびPerkins、1987年11月3日発行) に記載されている [S, S] 異性体である (しかし、これに限定されない)。三ナトリウム塩は好ましいが、他の形態、例えば、マンガン塩も有用であることがある。

アミノホスホネートは、また、洗剤組成物において少なくとも低いレベルの合計のリンが許容されるとき、本発明の組成物においてキレート化剤として使用するために適当であり、そしてエチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホネート) およびジエチレントリアミンペンタキス (メチレンホスホネート) を包含する。好ましくは、これらのアミノホスホネートは約6個より多い炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を含有しない。

利用する場合、キレート化剤または遷移金属選択的金属イオン封鎖剤は、本発

明における洗剤組成物の好ましくは約0.001～約10重量%、より好ましく

は、約0.05～約1重量%を構成するであろう。

7. 分散剤ポリマー — 本発明において好ましいADD組成物は、分散剤ポリマーをさらに含有することができる。存在するとき、本発明のADD組成物中の分散剤ポリマーは、ADD組成物の、典型的には0～約25重量%、好ましくは約0.5～約20重量%、より好ましくは約1～約8重量%の範囲のレベルで存在する。本発明のADD組成物の薄膜形成性能を改良するために。分散剤ポリマーは、特により高いpHの態様、例えば、洗浄pHが約9.5を越える態様において有用である。食卓用食器上の炭酸カルシウムまたはケイ酸マグネシウムの付着を阻止するポリマーは、特に好ましい。

本発明において使用するために適当な分散剤ポリマーは、さらに、米国特許第4,379,080号明細書(Murphy、1983年4月5日発行)に記載されている薄膜形成ポリマーにより例示される。

適当なポリマーは、好ましくはポリカルボン酸の少なくとも部分的に中和された塩またはアルカリ金属塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム(例えば、モノー、ジーまたはトリエタノールアンモニウム)塩である。アルカリ金属塩、特にナトリウム塩は最も好ましい。ポリマーの分子量は広い範囲にわたって変化するが、それは好ましくは約1,000～約500,000、より好ましくは約1,000～約250,000、最も好ましくは、特にADDを北アメリカの自動皿洗浄機器において使用する場合、約1,000～約5,000である。

他の適当分散剤ポリマーは、米国特許第3,308,067号明細書(Diehl、1967年3月7日発行)に開示されているものである。適当な分散剤ポリマーに重合することができる不飽和モノマーの酸は、アクリル酸、マレイン酸(または無水マレイン酸)、フマル酸、イタコン酸、アコニチン酸、メサコン酸、シトラコン酸およびメチレンマロン酸を包含する。カルボキシレートを含むモノマーのセグメント、例えば、メチルビニルエーテル、スチレン、エチレン、

およびその他は、このようなセグメントが分散剤ポリマーの約50重量%を構成しないかぎり、適当である。

約3,000～約100,000、好ましくは約4,000～約20,000の分子量、および分散剤ポリマーの約50重量%より低い、好ましくは約20重量%より低いアクリルアミド含量を有するアクリルアミドおよびアクリレートのコポリマーを、また、使用することができる。最も好ましくは、このような分散剤ポリマーは約4,000～約20,000の分子量および分散剤ポリマーの約0～約15重量%のアクリルアミド含量を有する。

特に好ましい分散剤ポリマーは、低分子量の変性ポリアクリレートコポリマーである。このようなコポリマーはモノマー単位として：a) 約90～約10重量%、好ましくは約80～約20重量%のアクリル酸またはその塩、およびb) 約10～約90重量%、約20～約80重量%の置換アクリルモノマーまたはその塩を含有し、そして一般式—[C(R²)C(R¹)(C(O)OR³)]—を有し、式中明らかに満たされていない原子価は実際には水素で占有されており、そして置換基R¹、R²またはR³、好ましくはR¹またはR²の少なくとも1つは1～4個の炭素原子のアルキルまたはヒドロキシアルキル基であり、R¹またはR²は水素であることができ、そしてR³は水素またはアルカリ金属塩であることができる。R¹がメチルであり、R²が水素であり、そしてR³がナトリウムである、置換アクリルモノマーは最も好ましい。

適当な低分子量のポリアクリレートの分散剤ポリマーは好ましくは約15,000より小さい、好ましくは約500～約10,000、最も好ましくは約1,000～約5,000の分子量を有する。本発明において使用するために最も好ましいポリアクリレートコポリマーは3,500の分子量を有し、そして約70重量%のアクリル酸および約30重量%のメタクリル酸からなるポリマーから完全に中和された形態である。

他の適当な変性ポリアクリレートコポリマーは、米国特許第4,530,766号および米国特許第5,084,535号に開示されている不飽和脂肪族カルボン酸の低分子量のコポリマーを包含する。

本発明のADD組成物の凝集された形態は、凝集物を作るための液状結合剤としてポリマー分散剤の水溶液を使用する（特に組成物がクエン酸ナトリウムと炭酸ナトリウムとの混合物から成るとき）。約1,000～約10,000の平均分子量をもつポリアクリレート、および約2,000～約80,000の平均分子量をもちかつ約30:1～約1:2のアクリレート／フマレートの比を有するアクリレート／マレエートまたはアクリレート／フマレートのコポリマーは特に好ましい。不飽和モノーおよびジカルボキシレートモノマーの混合物に基づくこのようなコポリマーの例は、欧州特許出願第66,915号（1982年12月15日発行）に開示されている。

本発明において有用な他の分散剤ポリマーは、約950～約30,000の分子量を有するポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールを包含し、これらはダウ・ケミカル・カンパニー、ミシガン州ミドランド、から得ることができる。このような化合物は、例えば、約30～約100℃の範囲内の融点を有し、1,450、3,400、4,500、6,000、7,400、9,500、および20,000の分子量で得ることができる。このような化合物は、要求されるモル数のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを有するエチレングリコールまたはプロピレングリコールを重合して、それぞれのポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールの所望の分子量および融点を得ることによって形成される。ポリエチレン、ポリプロピレンおよび混合グリコールは、下記式により表される： $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_o\text{H}$ 、式中m、n、およびoは前述の分子量および温度の要件を満足する整数である。

本発明において有用ななお他の分散剤ポリマーは、セルロースサルフェートエステル、例えば、セルロースアセテートサルフェート、セルロースサルフェート、ヒドロキシエチルセルロースサルフェート、メチルセルロースサルフェート、およびヒドロキシプロピルセルロースサルフェートを包含する。ナトリウムセルロースサルフェートは、このグループの最も好ましいポリマーである。

他の適当な分散剤ポリマーは下記のを包含する：カルボキシル化多糖類、

特に澱粉、セルロースおよびアルギン酸塩、米国特許第3, 723, 322号 (Diehl、1973年3月27日発行) に記載されている；ポリカルボン酸のデキストリンエステル、米国特許第3, 929, 107号 (Thompson、1975年11月11日発行) に記載されている；ヒドロキシアルキル澱粉、エーテル、澱粉エステル、酸化澱粉、デキストリンおよび澱粉の加水分解物、米国特許第3, 803, 285号 (Jensen、1974年4月9日発行) に記載されている；カルボキシル化澱粉、米国特許第3, 629, 121号 (Eldib、1971年12月21日発行) に記載されている；およびデキストリン澱粉、米国特許第4, 141, 841号 (McDonald、1979年2月27日発行) に記載されている。好ましいセルロース誘導分散剤ポリマーは、カルボキシメチルセルロースである。

許容できる分散剤のなお他のグループは、有機分散剤ポリマー、例えば、ポリアスパルテートである。

8. 物質ケア剤 (Material Care Agents) — 本発明のADD組成物は、腐蝕インヒビターおよび／または曇り防止助剤として有効である、1またはそれ以上の物質ケア剤を含有することができる。このような物質は、特に電気メッキしたニッケル銀およびスターリングシルバーがまだ家庭用平皿類において普通に使用されている、あるヨーロッパの国において、またはアルミニウムの保護を問題としかつ組成物が少ないケイ酸塩を含有するとき、機械皿

洗浄組成物の好ましい成分である。一般に、このような物質ケア剤は、メタケイ酸塩、ケイ酸塩、ビスマス塩、マンガン塩、パラフィン、トリアゾール、ピラゾール、チオール、メルカプタン、アルミニウム脂肪酸塩、およびそれらの混合物を包含する。

存在するとき、このような保護物質は好ましくは低いレベル、例えば、ADD組成物の約0.01%～約5%で添加される。適当な腐蝕インヒビターは、パラフィン油、典型的には約20～約50の範囲の炭素原子数を有する主として分枝鎖状脂肪族炭化水素を包含する；好ましいパラフィン油は、約32：68の環状炭化水素／単環状炭化水素の比を有する主として分枝鎖状C₂₅₋₄₅種から選択さ

れる。これらの特性を満足するパラフィン油は、ウィンターシャル (W i n t e r s h a l l、ドイツ国ザルツベルゲン) から商品名W I N O G 7 0で販売されている。さらに、低いレベルの硝酸ビスマス (すなわち、 $B i (N O_3)_3$) も好ましい。

他の腐蝕インヒビター化合物は、ベンゾトリアゾールおよび匹敵する化合物；メルカプタンまたはチオール、例えば、チオナフトールおよびチオアントラノール；および微細アルミニウム脂肪酸塩、例えば、トリステアリン酸アルミニウムを包含する。配合者は認識するように、このような物質は一般に賢明にかつ制限された量で使用して、ガラス食器上にスポットまたはフィルムを形成するか、または組成物の漂白作用を低下させる傾向を回避する。この理由で、漂白剤と非常に強く反応性であるメルカプタンの曇り防止剤および特にカルシウムと沈澱を形成する普通の脂肪族カルボン酸を回避することが好ましい。

9. シリコーンおよびホスフェートエステルの泡抑制剤 — 本発明のADD

は、必要に応じて、アルキルホスフェートエステルの泡抑制剤、シリコーンの泡抑制剤、それらの組み合わせを含有することができる。レベルは一般に0%～約10%、好ましくは約0.001%～約5%である。典型的なレベルは、シリコ

ーンの泡抑制剤を使用するとき、低い、例えば、約0.01%～約3%である傾向がある。好ましい非ホスフェート組成物は、ホスフェートエステル成分を完全に省略する。

本発明において有用なシリコーンの泡抑制剤の技術および他の脱泡剤は、下記の文献に広範に記載されている：“Defoaming, Theory and Industrial Applications”、P. R. Garrett、Marcel Dekker編、N. Y.、1973、ISBN 0-8247-8770-6、引用することによって本明細書の一部とされる。特に“Foam control in Detergent Products” (Fersch et al.) および“Surfactant Antifoams” (Blease et al.) と題する章を参照のこと。また、米国特許第3,933,672号および米国特許第4,136,045号明細書を参照のこと

。高度に好ましいシリコーンの泡抑制剤は、洗濯洗剤において使用するために知られている配合された種類、例えば、強力粒子であるが、強力液状洗剤においてのみ従来使用されてきている種類を本発明の組成物に添加することもできる。これらはシリカおよび／または表面活性非ケイ素成分と配合することができ、例えば、泡抑制剤は12%のシリコーン／シリカ、18%のステアリルアルコールおよび70%の澱粉を含んでなる粒子の形態であることができる。シリコーン活性化合物の適当な商業的源は、ダウ・コーニング・コーポレーションである。

このような泡抑制剤は、ある程度まで、組成物の泡立ち傾向に依存し、例えば、2%のオクタデシルジメチルアミノオキシドを含んでなる2000ppmにおいて使用するADDは泡抑制剤の存在を必要としない。事実、典型的なココアミノオキシドよりも固有に非常に低い泡形成傾向を有するクリーニング有効アミンを選択することは、本発明の1つの利点である。対照的に、アミノオキシドを高い起泡性のアニオン補助界面活性剤、例えば、アルキルエトキシ硫酸塩と組み合わせ

せた配合物は、泡抑制剤の存在から大きい利益を受ける。

また、ホスフェートエステルは、銀および銀メッキされた台所用具の表面をある程度保護すると主張されてきている。しかしながら、本発明の組成物はホスフェートエステルを含有しないできわめてすぐれた銀ケアを有する。理論により制限するものではないが、より低いpHの配合物、例えば、9.5およびそれより低いpH、および低いレベルのアミノオキシドの双方を有する配合物は銀ケアを改良することに寄与すると考えられる。

それにもかかわらず、ホスフェートエステルを使用しようと望む場合、適当な化合物は米国特許第3,314,891号明細書(Schmolka et al.、1967年4月18日、引用することによって本明細書の一部とされる)に開示されている。好ましいアルキルホスフェートエステルは16~20個の炭素原子を含有する。高度に好ましいアルキルホスフェートエステルは、モノステアリル酸ホスフェートまたはモノオクチル酸ホスフェート、またはそれらの塩、特にアルカリ金属塩、またはそれらの混合物である。

簡単なカルシウム沈澱性セッケンは食卓用食器上に付着する傾向があるので、それらを本発明の組成物において消泡剤として使用することを回避することが好ましい。事実、ホスフェートエステルはこのような問題をあまり生ずることはなく、そして配合者は一般に本発明の組成物における潜在的に付着性の消泡剤の含量を最小とするように選択するであろう。

10. 他の任意の補助物質 — より大きいまたはより小さい程度のコンパクト性を必要とするかどうかに依存して、充填物質は、また、本発明のADDの中に存在することができる。これらはスクロース、スクロースエステル、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、およびその他を、ADD組成物の約70%まで、好ましくは0%~約40%の量で包含する。好ましくは充填剤は硫酸ナトリウム、特に最も低いレベルの微量不純物を有するすぐれた等級の硫酸ナトリウムである。

本発明において使用する硫酸ナトリウムは、好ましくは、それが漂白剤と非反応性であることを保証するために十分な純度を有する；それは、また、低いレベルの金属イオン封鎖剤、例えば、ホスホネートまたはマグネシウム塩の形態のEDDSで処理することができる。漂白剤を分解することを回避するために十分な純度が好ましいことは、また、pH調節成分、特に本発明において使用するケイ酸塩を包含するpH調節成分に適用されることに注意すべきである。

本発明の組成物の中に必要に応じて存在するが、本発明は塩化ナトリウムまたは塩化カリウムを実質的に含有しない態様を包含する。

ハイドロトロップ、例えば、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、クメンスルホン酸ナトリウムおよびその他は、例えば、界面活性剤の分散をよくするために、存在することができる。

漂白安定性香料（臭いに関する安定性）；漂白安定性色素、例えば、米国特許第4,714,562号明細書（Roselle et al.、1987年12月22日発行）を、また、本発明の組成物に適当な量で添加することができる。本発明の精神および範囲と一致する他の普通の洗剤成分は排除されない。

本発明におけるADD組成物は、水感受性成分または水性環境において一緒にしたとき、共反応しうる成分を含有することができるので、ADDの遊離湿分を

最小、例えば、ADDの7%またはそれより低く、好ましくは4%またはそれより低く保持すること、および水および二酸化炭素に対して実質的に不透過性である包装を準備することが望ましい。コーティング手段は、成分を互いからおよび空気および湿分から保護するための1方法を例示するために記載された。プラスチックびん、例えば、再充填可能なまたはリサイクル可能な型、ならびに慣用のバリアーのカートンまたはボックスは、貯蔵安定性を最大にする他の有効な手段である。前述したように、成分が高度には適合性でないとき、少なくとも1つのこのような成分を低起泡性非イオン界面活性剤で保護のためにコーティングする

ことがさらに望ましいことがある。このようなそうでなければ不適合性の成分の適当なコーティングされた粒子を形成するために容易に使用できる、多数のワックス状物質が存在する。しかしながら、プラスチックの構築物を包含する皿の上に付着するか、またはフィルムを形成する顕著な傾向をもたない物質を配合者は好む。

本発明のいくつかの好ましい塩素漂白剤を実質的に含有しない粒状自動皿洗浄組成物は、下記の通りである：アミラーゼ（例えば、TERMAMYL[®]）および／または漂白安定性アミラーゼと、過ホウ酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウムから成る群より選択される過酸化水素源を含んでなる漂白系と、本明細書において規定したコバルト触媒とを含んでなる、塩素漂白剤を実質的に含有しない粒状自動皿洗浄組成物。

また、酸化安定性増強アミラーゼと、過ホウ酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウムから成る群より選択される過酸化水素源を含んでなる漂白系と、コバルト触媒と、TAEDまたはNOBSとを含んでなる、塩素漂白剤を実質的に含有しない粒状自動皿洗浄組成物が考えられる。

クリーニング方法：

本発明は、また、汚れた食器を、前述したように、コバルト触媒を、好ましくは約2 ppm～約10 ppmの濃度において、含んでなる水性媒質と接触させることからなる、前記食器をクリーニングする方法を包含する。好ましい水性媒質は、約8、より好ましくは約9.5～約12、最も好ましくは約9.5～約10

5の洗浄溶液中の初期のpHを有する。

本発明は、また、汚れた食器を、自動皿洗浄機中で、アミラーゼと、コバルト触媒とを含んでなる水性アルカリ性浴で処理することからなる、家庭用自動皿洗浄機器中で食器を洗浄する方法を包含する。

すすぎ助剤組成物および方法：

本発明は、また、自動皿洗浄法のすすぎサイクルにおいて有用な組成物に関して、この組成物は普通に「すすぎ助剤」と呼ばれる。前述の組成物は、また、すすぎ助剤組成物として使用するように配合することができるが、すすぎ助剤として使用する目的のためには、このような組成物の中に過酸化水素源を存在させることは不必要である（しかし、キャリアオーバーを少なくとも補助するために、少なくとも低いレベルの過酸化水素源は好ましい）。

すすぎ助剤組成物の中に必要に応じて過酸化水素源を添加することは、残留洗剤組成物の有意なレベルが洗浄サイクルからすすぎサイクルにキャリアオーバーされるという事実にかんがみて可能である。したがって、過酸化水素源を含有するADD組成物を使用するとき、すすぎサイクルのための過酸化水素源は洗浄サイクルからキャリアオーバーされる。したがって、コバルト触媒により提供される触媒活性は洗浄サイクルからのこのキャリアオーバーで有効である。

したがって、本発明は、下記の成分を含んでなる自動皿洗浄すすぎ助剤組成物を包含する：（a）触媒的に過剰量の本明細書において記載するようにコバルト触媒、および（b）自動皿洗浄洗剤補助物質。好ましい組成物は、低起泡性非イオン界面活性剤を含んでなる。これらの組成物は、また、好ましくは液体または固体の形態である。

本発明は、また、家庭用自動皿洗浄機器において食器を洗浄する方法を包含し、前記方法は汚れた食器を、自動皿洗浄機の洗浄サイクルの間に、過酸化水素源を含んでなる水性アルカリ性浴で処理し、次いで食器を引き続くすすぎサイクルにおいて前述のコバルト触媒を含んでなる水性浴で処理することからなる。

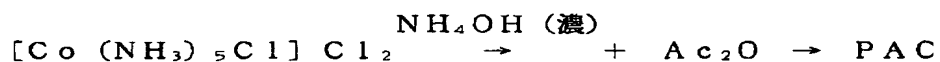
コバルト触媒の合成方法

カルボキシレート配位子を有するコバルト漂白触媒は、下記の好ましい触媒に

ついて例示される合成方法によりさらに製造することができる： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ ；および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ 。

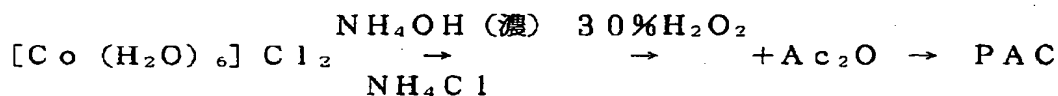
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ の合成

合成実施例1：



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (26.4 g, 0.10 mol) を蒸留水 (800 ml) に添加する。 NH_4OH (23.4 ml, 0.600 mol) を攪拌しながら添加する。次いでこの溶液を75℃に加熱し、固体を攪拌しながら溶解させる。この溶液を室温に冷却する。酢酸無水物 (30.6 g, 0.30 mol) を攪拌しながらゆっくり添加する。この溶液を室温において1時間攪拌する。この時点において、反応溶液を凍結乾燥することができるか、またはこの溶液を回転蒸発させ、生ずる固体を一夜0.05 mmに排気して、残留する水および NH_4Ac を除去することができる。過剰の酢酸アンモニウムおよび塩化アンモニウム塩を、また、固体をエタノールで洗浄することによって除去することができる。収量35 g、78.1% (紫外線-可視光線の分光分析)。HPLC [D. A. Buckingham, et al., Inorg. Chem., **28**, 4567-4574 (1989) の方法に従う] は、コバルトのすべてが $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ として存在することを示す。

合成実施例2：



NH_4Cl (25.0 g) を NH_4OH (15.0 ml) 中に溶解する。 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (26.4 g, 0.10 mol) をこの溶液に添加して、スラリーを形成する。 H_2O_2 (30%, 40.0 ml) をこの溶液に攪拌しながら、

ゆっくり滴下する。酢酸無水物 (30.6 g, 0.30 mol) を攪拌しながら

ゆっくり添加する。この溶液を室温において1時間攪拌する。この時点において、反応溶液を凍結乾燥することができるか、またはこの溶液を回転蒸発させ、生ずる固体を一夜0.05 mmに排気して、残留する水および NH_4OAc を除去することができる。過剰の酢酸アンモニウムおよび塩化アンモニウム塩を、また、固体をエタノールで洗浄することによって除去することができる。収量35 g、78.1% (紫外線-可視光線の分光分析)。HPLC [D. A. Buckingham, et al., Inorg. Chem., 28, 4567-4574 (1989) の方法に従う] は、コバルトのすべてが $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{Cl}_2$ として存在することを示す。

合成実施例 3 :

水酸化アンモニウム (4498.0 ml, 32.3 mol, 28%) および塩化アンモニウム (749.8 g, 14.0 mol) を、冷却器、内部温度計、機械的攪拌機、および滴下漏斗を装備した12リットルの三首丸底フラスコの中で一緒にする。いったん混合物が均質となったとき、塩化コバルト (II) 六水和物 (1500.0 g, 6.3 mol) を5分かけて一度に添加する。反応混合物を50℃に加温し、これは濁った色を呈する。 H_2O_2 (429.0 g, 6.3 mol, 50%) を30分かけて添加する。混合物は深い赤色となり、均質となり、過酸化物の添加の間に温度は60~65℃に上昇する。次いで30分後に、酢酸アンモニウム (485.9 g, 6.3 mol) を混合物に添加する。さらに15分間攪拌した後、酢酸無水物 (2242.5 g, 22.1 mol) を1時間かけて添加する。反応温度が75℃より低く保持するように、無水物を添加する。混合物を2時間攪拌すると、それは冷却する。赤色混合物を濾過し、オレンジピンク色の固体が形成するまで、濾液をイソプロパノールで処理する。固体を集め、イソプロパノール、エーテルで洗浄し、乾燥すると、オレンジーピンク色固体が得られる。紫外線-可視光線の測定は、生成物が95.3%の純度の $[\text{Co}(\text{N}$

$\text{H}_3) \text{ }_5\text{OAc}] \text{Cl}_2$ であることを示す。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ の合成

水酸化アンモニウム (286.0 ml, 2.06 mol, 28%) および酢酸アンモニウム (68.81 g, 0.89 mol) を、冷却器、内部温度計、機械的攪拌機、および滴下漏斗を装備した1000 mlの三首丸底フラスコの中で一緒にする。いったん混合物が均質となったとき、酢酸コバルト(II)四水和物 (100.00 g, 0.40 mol) を5分かけて一度に添加する。混合物は黒色となり、31℃に温かくなる。混合物を H_2O_2 (27.32 g, 0.40 mol, 50%) を15分かけて添加する。混合物はさらに53℃に発熱し、いったん添加が完結すると、深い赤色となる。1時間攪拌した後、HPLC分析は、コバルトのすべてが $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ として存在することを示す。濃縮すると、所望の錯体が赤色固体として生ずる。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ の合成

前の実施例の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ 生成物を水中で室温において1当量の NaPF_6 で処理する。反応混合物を1時間攪拌し、濃縮すると、粘性液体が得られ、10～15℃に冷却する。赤色結晶が混合物から沈澱し、濾過により集める。生成物のHPLC分析は、コバルトのすべてが $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ として存在することを示す。

下記の非限定的実施例により、本発明のADD組成物をさらに例示する。

実施例1～3

下記の完全に配合された固体の形態の自動皿洗浄洗剤を製造する。

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	<u>活性%</u>	<u>活性%</u>	<u>活性%</u>
クエン酸ナトリウム	15.0	15.0	15.0
炭酸ナトリウム	17.5	20.0	20.0

分散剤ポリマー（注1参照）	6. 0	6. 0	6. 0
ヒドロキシエチルジホスホネート （HEDP；酸）	1. 0	0. 5	0. 71
非イオン界面活性剤（SLF18、 Olin Corp. またはPlurafac）	2. 0	2. 0	2. 0
過ホウ酸ナトリウム一水和物（注3参照）	1. 5	1. 5	1. 5
TAED	2. 5	—	—
DTPMP（注4参照）	0. 13	—	—
コバルト触媒（注2参照）	0. 2	0. 07	0. 4
Savinase 6. 0T （プロテアーゼ）	—	2. 0	2. 0
Savinase 12T （プロテアーゼ）	2. 2	—	—
Termamy 160T （アミラーゼ）	1. 5	1. 0	1. 0
BRITESIL H ₂ O、 PQ Corp. （SiO ₂ として）	8. 0	8. 0	8. 0
メタケイ酸塩（無水）	1. 25	—	—
パラフィン	0. 5	—	—
ベンゾトリアゾール	0. 3	—	—
硫酸塩、水、微量成分	100%	100%	100%
	とする量	とする量	とする量

注1：分散剤ポリマー：下記の1種以上：Sokalan PA30、BASF Corp.、Accusol 480N、Rohm & Haas。

注2：[Co(NH₃)₅OAc]Cl₂、[Co(NH₃)₅OAc](OAc)₂

または $[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$ を前述の合成実施例に従い製造した。

注3：これらの過酸化水素源は、有効酸素基準の重量%として表わされている。

合計の組成物の百分率に変換するためには、約0.15で割る。

注4：ジエチレントリアミンペンタキス（メチレンホスホン酸）。

実施例4

成分	4 A	4 B
	重量%	重量%
コバルト触媒（注2参照）	0.2	0.4
過ホウ酸ナトリウム一水和物（注3参照）	1.5	1.5
アミラーゼ（Termamy 1 [®] 60T、Novo）	1	0
プロテアーゼ1（SAVINASE 12T、 3.6%活性タンパク質）	2.5	0
プロテアーゼ2（Protease D、 4%活性タンパク質）	0	2.5
クエン酸三ナトリウム二水和物（無水基準）	15	15
炭酸ナトリウム、無水	20	20
BRITESIL H ₂ O、 PQ Corp.（SiO ₂ として）	9	8
ジエチレントリアミンペンタ酢酸、ナトリウム塩	0	0.1
エチレンジアミンジスクシネート、三ナトリウム塩	0.13	0
ヒドロキシエチルジホスホネート（HEDP）、 ナトリウム塩	0.5	0.5
分散剤ポリマー（注1参照）	8	8
非イオン界面活性剤（SLF18、Olin Corp. またはLF404、BASF）	2	2
硫酸ナトリウム、水、微量成分	100% とする量	100% とする量

注1：分散剤ポリマー：下記の1種以上：Sokalan PA30、BASF Corp.、Accusol 480N、Rohm & Haas。

注2： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ 、または $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ 、前述の合成実施例に従い製造した。

注3：これらの過酸化水素源は、有効酸素基準の重量%として表わされている。
合計の組成物の百分率に変換するためには、約0.15で割る。

実施例 5

下記の完全に配合された固体の形態の自動皿洗浄洗剤を製造する。

成分	5 A	5 B
	重量%	重量%
コバルト触媒（注2参照）	0.07	0.4
過ホウ酸ナトリウム一水和物（注3参照）	0	0.1
過炭酸ナトリウム（注3参照）	1.5	1.2
アミラーゼ（QL37+M197T、 3%活性タンパク質、NOVO）	1.5	1.5
プロテアーゼ1（SAVINASE 12T、 3.6%活性タンパク質）	2.5	0
プロテアーゼ2（Protease D、 4%活性タンパク質）	0	2.5
クエン酸三ナトリウム二水和物（無水基準）	15	15
炭酸ナトリウム、無水	20	20
BRITESIL H ₂ O、 PQ Corp.（SiO ₂ として）	9	9

ジエチレントリアミンペンタ酢酸、ナトリウム塩	0	0.1
エチレンジアミンジスクシネート、三ナトリウム塩	0.13	0
ヒドロキシエチルジホスホネート (HEDP)、 ナトリウム塩	0.5	0.5
分散剤ポリマー (注1参照)	8	8
非イオン界面活性剤 (SLF18、Olin Corp. またはLF404、BASF)	2	2
硫酸ナトリウム、水、微量成分	100%	100%
	とする量	とする量

注1：分散剤ポリマー：下記の1種以上：Sokalan PA30、BASF Corp.、Accusol 480N、Rohm & Haas。

注2： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ 、または $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ 、前述の合成実施例に従い製造した。

注3：これらの過酸化水素源は、有効酸素基準の重量%として表わされている。
合計の組成物の百分率に変換するためには、約0.15で割る。

実施例6

下記の完全に配合された固体の形態の自動皿洗浄洗剤を製造する。

成分	6A	6B
	重量%	重量%
コバルト触媒 (注2参照)	0.2	0.07
過ホウ酸ナトリウム一水和物 (注3参照)	1.5	1.5
アミラーゼ (QL37+M197T、 3%活性タンパク質、NOVO)	1.5	1.5
プロテアーゼ1 (SAVINASE 12T、 3.6%活性タンパク質)	2.5	0

プロテアーゼ2 (Protease D、 4%活性タンパク質)	0	2.5
クエン酸三ナトリウム二水和物 (無水基準)	15	15
炭酸ナトリウム、無水	20	20
BRITESIL H ₂ O、 PQ Corp. (SiO ₂ として)	9	8
メタケイ酸ナトリウム五水和物 (SiO ₂ として)	0	3
ジエチレントリアミンペンタ酢酸、ナトリウム塩	0	0.1
エチレンジアミンジスクシネート、三ナトリウム塩	0.13	0
ヒドロキシエチルジホスホネート (HEDP)、 ナトリウム塩	0.5	0.5
分散剤ポリマー (注1参照)	8	8
非イオン界面活性剤 (SLF18、Olin Corp. またはLF404、BASF)	2	2
硫酸ナトリウム、水、微量成分	100%	100%
	とする量	とする量

注1：分散剤ポリマー：下記の1種以上：Sokalan PA30、BASF Corp.、Accusol 480N、Rohm & Haas。

注2：[Co(NH₃)₅OAc]Cl₂、[Co(NH₃)₅OAc](OAc)₂、または[Co(NH₃)₅OAc](PF₆)₂、前述の合成実施例に従い製造した。

注3：これらの過酸化水素源は、有効酸素基準の重量%として表わされている。
合計の組成物の百分率に変換するためには、約0.15で割る。

実施例7

成分	7A 重量%	7B 重量%	7C 重量%
----	-----------	-----------	-----------

コバルト触媒 (注2 参照)	0. 7	0. 2	0. 3
過ホウ酸ナトリウム一水和物 (注3 参照)	1. 5	0	0. 5
過炭酸ナトリウム (注3 参照)	0	1. 0	1. 2
アミラーゼ (QL37+M197T、 3%活性タンパク質、NOVO)	2	1. 5	1
過酸化ベンゾイル	0. 8	0. 8	3. 0
漂白活性化剤 (TAEDまたはNOBS)	0	0	0. 5
プロテアーゼ1 (SAVINASE 12T、 3. 6%活性タンパク質)	2. 5	0	0
プロテアーゼ2 (Protease D、 4%活性タンパク質)	0	1	1
クエン酸三ナトリウム二水和物 (無水基準)	15	15	15
炭酸ナトリウム、無水	20	20	20
BRITESIL H ₂ O、 PQ Corp. (SiO ₂ として)	7	7	17
メタケイ酸ナトリウム五水和物 (SiO ₂ として)	3	0	0
ジエチレントリアミンペンタ酢酸、ナトリウム塩	0	0. 1	0
ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、 ナトリウム塩	0. 1	0	0. 1
ヒドロキシエチルジホスホネート (HEDP)、 ナトリウム塩	0. 5	0	0. 5
分散剤ポリマー (注1 参照)	6	5	6
非イオン界面活性剤 (SLF18、Olin Corp. またはLF404、BASF)	2	2	3
硫酸ナトリウム、水、微量成分	100%	100%	100%

とする量 とする量 とする量

注1：分散剤ポリマー：下記の1種以上：Sokalan PA30、BASF Corp.、Accusol 480N、Rohm & Haas。

注2: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ 、または $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ 、前述の合成実施例に従い製造した。

注3: これらの過酸化水素源は、有効酸素基準の重量%として表わされている。合計の組成物の百分率に変換するためには、約0.15で割る。

実施例8

成分	8A 重量%	8B 重量%	8C 重量%
コバルト触媒 (注2参照)	0.2	0.07	0.4
過ホウ酸ナトリウム一水和物 (注3参照)	1	2	1
過炭酸ナトリウム (注3参照)	0	0	0
アミラーゼ (Termamyl [®] , NOVO)	2	1.5	0
過酸化ベンゾイル	0	0.1	1
漂白活性化剤 (TAEDまたはNOBS)	0	0	2
プロテアーゼ1 (SAVINASE 12T、 3.6%活性タンパク質)	2.5	0	0
プロテアーゼ2 (Protease D、 4%活性タンパク質)	0	1	1
クエン酸三ナトリウム二水和物 (無水基準)	15	30	15
炭酸ナトリウム、無水	20	0	20
BRITESIL H ₂ O、 PQ Corp. (SiO ₂ として)	7	10	8
メタケイ酸ナトリウム五水和物 (SiO ₂ として)	3	0	1

ジエチレントリアミンペンタ酢酸、ナトリウム塩	0	0.1	0
ジエチレントリアミンペンタ(メチルホスホ酸)、 ナトリウム塩	0.1	0	0.1
ヒドロキシエチルジホスホネート (HEDP)、 ナトリウム塩	0.1	0	0.1
分散剤ポリマー (注1参照)	8	5	6
非イオン界面活性剤 (SLF18、Olin Corp. またはLF404、BASF)	1.5	2	3
硫酸ナトリウム、水、微量成分	100%	100%	100%
	とする量	とする量	とする量

注1：分散剤ポリマー：下記の1種以上：Sokalan PA30、BASF Corp.、Accusol 480N、Rohm & Haas。

注2： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ 、または $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ 、前述の合成実施例に従い製造した。

注3：これらの過酸化水素源は、有効酸素基準の重量%として表わされている。合計の組成物の百分率に変換するためには、約0.15で割る。

上記の皿洗浄洗剤組成物の実施例のADDを使用して、茶の汚れたカップ、澱粉で汚れたおよびスパゲッティで汚れた皿、牛乳で汚れたガラス食器、澱粉、チーズ、卵または子供用食物で汚れた平皿類、およびトマトで汚れたプラスチックパチュラを、汚れた皿を家庭用自動皿洗浄アプライアンスの中に入れ、常温充填、60℃のピーク、または均一な45～50℃の洗浄サイクルを使用して、約1,000～約5,000ppmの典型的な組成物の製品濃度において洗浄して、きわめてすぐれた結果が得られる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No. PCT/US 96/07118		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D3/39		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 272 030 (INTEROX CHEMICALS LTD) 22 June 1988 cited in the application	1,4,5, 9-13
Y	see claims 1,23-29; examples 23,24	2,3,6-8
Y	EP,A,0 392 592 (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 17 October 1990 cited in the application see page 8, line 6 - page 8, line 22; claim 1	6,7
Y	EP,A,0 408 131 (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 16 January 1991 cited in the application see page 9, line 26 - page 9, line 42; claim 1	6,7
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 10 July 1996		Date of mailing of the international search report 22.07.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ainscow, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/US 96/07118

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 530 870 (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 10 March 1993 cited in the application see claim 1 ---	2,3,8
A	DE,A,20 54 019 (UNILEVER NV) 7 October 1971 see page 6, line 3 - page 6, line 16; claims 1,5,6; examples 1-3 ---	
A	US,A,3 156 654 (KONECNY ET AL) 10 November 1964 see column 4, line 2 - column 4, line 67; claims 1-5; examples 1-4 -----	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 96/07118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0272030	22-06-88	US-A- 4810410	07-03-89
EP-A-0392592	17-10-90	CA-A,C 2014321	13-10-90
		DE-D- 69014384	12-01-95
		DE-T- 69014384	20-04-95
		ES-T- 2066099	01-03-95
		US-A- 5114611	19-05-92
EP-A-0408131	16-01-91	DE-D- 69019617	29-06-95
		DE-T- 69019617	28-09-95
EP-A-0530870	10-03-93	AU-B- 645440	13-01-94
		AU-B- 2123192	25-02-93
		CA-A- 2076297	19-02-94
		JP-A- 6287600	11-10-94
		JP-B- 7074359	09-08-95
		NZ-A- 244020	26-08-94
		US-A- 5246612	21-09-93
		ZA-A- 9206326	21-02-94
DE-A-2054019	07-10-71	LU-A- 60582	06-10-71
US-A-3156654	10-11-64	NONE	

Form PCT/ISA/211 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C11D 3/39	A1	(11) International Publication Number: WO 97/00311 (43) International Publication Date: 3 January 1997 (03.01.97)
(21) International Application Number: PCT/US96/07118 (22) International Filing Date: 17 May 1996 (17.05.96) (30) Priority Data: 08/491,238 16 June 1995 (16.06.95) US 08/508,197 27 July 1995 (27.07.95) US (71) Applicant: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY [US/US]; One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202 (US). (72) Inventors: SCHEPER, William, Michael; 2393 Picnic Woods Drive, Lawrenceburg, IN 47025 (US). PERKINS, Christopher, Mark; 7230 Fernbank Avenue, Cincinnati, OH 45233 (US). (74) Agents: REED, T., David et al.; The Procter & Gamble Company, 5299 Spring Grove Avenue, Cincinnati, OH 45217 (US).		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: BLEACH COMPOSITIONS COMPRISING COBALT CATALYSTS (57) Abstract Bleach compositions comprising certain carboxylate-containing cobalt catalysts are provided. More specifically, the invention relates to automatic dishwashing detergents and laundry compositions which provide enhanced cleaning/bleaching benefits (especially tea stain removal) through the selection of cobalt catalysts having the formula: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{M}]^y$, wherein cobalt is in the +3 oxidation state; and M is a substituted and unsubstituted $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ carboxylate-containing ligand having the formula: $\text{RC}(\text{O})\text{O-}$.		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.